SÉRIE A, N° 3893
N° D'ORDRE : 4744

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques HUI

1re **THÈSE.** — *" Étude des propriétés physiques, chimiques et de l'activité catalytique des fers pyrophoriques ".*

2e **THÈSE.** — *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 12 mai 1962 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE *Président.*

MICHEL A.
LACOMBE } *Examinateurs.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538124_0043

Série A, N° 3893
N° d'Ordre : 4744

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques HUI

1re **THÈSE.** — *" Étude des propriétés physiques, chimiques et de l'activité catalytique des fers pyrophoriques ".*

2e **THÈSE.** — *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 12 mai 1962 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE *Président.*

MICHEL A. }
LACOMBE } *Examinateurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen : M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédimentaire.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS R.	T	Recherches physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des Fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et cristallographie.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Technique aéronautique).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BENARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparée.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécanique théorique des Fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématique (agrégation).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER		Physiologie comparée.
CAMUS		Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT		Evolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radio-activité.
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique.
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biologie végétale S.P.C.N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).

Mlle JOSIEN	T	Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LUCAS G.	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des Hautes Energies (Orsay).
BRICART	T	Météorologie et physique de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des Solides (Ors).
M. JULIA	T	Etudes des Molécules naturelles complexes.
LENDER	T	Biologie animale (S.P.C.N.) Orsay.
MAGAT		Physico-chimie des radio-éléments.
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAISSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiologie végétale B.M.P.V. (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay).
CHATELET M.		Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
MICHEL L.		Physique théorique des Hautes Energies (Orsay).
BERGERARD		Zoologie (Orsay).
BERTEIN		Electronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des Radioéléments (Orsay).
Mme COUTURE		Thermodynamique et mécanique physique.
ELLENBERGER		Géologie appliquée sur le terrain.
FRANC		Biologie animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biologique (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT		Biologie animale S.P.C.N.
BLAMONT		Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
CURIE D.		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA		Géologie.
FREON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER		Physiologie végétale.
TORTRAT		Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire et application à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Mlle VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie physique et géologique dynamique.
COMOLET		Mécanique des Fluides.
CORABŒUF		Physiologie animale.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale P.C.B.
JULLIEN J.		Chimie P.C.B.
MALGRANGE		Techniques mathématiques de la Physique.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE		Physique E.N.S. (Orsay).

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL : R. POULLAIN.

A tous ceux
qui furent mes maîtres

A mes parents

A ma femme

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. J'ai ainsi pendant trois ans et demi retrouvé le cadre agréable de cette Ecole et l'atmosphère d'étroite et amicale collaboration entre élèves et professeurs.

Mes remerciements iront donc en premier lieu au Corps Enseignant auquel je dois tant, et tout particulièrement à Monsieur l'Ingénieur Général des Mines FRIEDEL, Directeur de l'Ecole, qui a toujours suivi avec intérêt la carrière de ses élèves et les recherches poursuivies dans les laboratoires de son établissement.

Que mon Maître, Monsieur le Professeur BOULLÉ, Directeur du Laboratoire de Chimie, trouve ici le témoignage de ma très profonde reconnaissance ; la compétence avec laquelle il a su orienter ce travail et l'animer par de fréquentes et fructueuses discussions, a contribué à parfaire la formation que j'avais reçue sur les bancs de l'Ecole.

Mes recherches m'ont conduit à me pencher sur le comportement dilatométrique des poudres de fer ; j'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur LACOMBE, qui a bien voulu m'ouvrir les laboratoires du Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole et m'a ainsi permis cette étude.

Je demande à Monsieur JOUVEN, Directeur Général de la Compagnie Péchiney, de bien vouloir accepter mes remerciements respectueux pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à mon travail et pour l'aide matérielle que la Société qu'il dirige a bien voulu m'accorder ; que mes remerciements atteignent aussi Monsieur le Professeur R. PARIS, Conseiller Scientifique Permanent à la Compagnie Péchiney, et Monsieur BERNARD, Directeur des Recherches. J'exprime

à Monsieur THIESSE, Directeur du Centre de Recherches d'Aubervilliers, et aux Ingénieurs de ce Centre, ma respectueuse gratitude pour l'accueil bienveillant qu'ils m'ont toujours réservé et pour les échanges d'idées toujours profitables auxquels ces contacts ont donné lieu, particulièrement dans le domaine de la catalyse.

Je voudrais aussi remercier tous mes camarades du Laboratoire pour l'atmosphère de confiante coopération qu'ils y ont toujours fait régner ; grâce à eux, le travail n'excluait ni la détente ni la gaieté. Ma gratitude va tout particulièrement à Monsieur DUGLEUX, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour ses conseils éclairés dans un domaine voisin de celui où il poursuit lui-même ses recherches, et à Madame DORÉMIEUX, pour l'aide constante et amicale qu'elle n'a cessé de m'apporter.

Je n'oublierai pas de remercier Monsieur CIZERON, Assistant du Professeur LACOMBE, qui a bien voulu me faire profiter de sa grande expérience dans le domaine du frittage ; les discussions, auxquelles il a participé, ont permis bien souvent de rapprocher le point de vue du métallurgiste et celui du chimiste.

Me sera-t-il permis de souhaiter, en terminant, que ce travail de thèse reste le témoignage d'une collaboration de plus en plus étroite entre l'Enseignement Supérieur et l'Industrie d'une part, entre la recherche fondamentale et la recherche appliquée d'autre part.

SOMMAIRE

Pages

Introduction 15

Aperçu historique 15
Expériences préliminaires 18
Détails expérimentaux 21

1re Partie

Propriétés chimiques des fers pyrophoriques. 23

Chap. I Préparation des oxydes ferriques 23
A. Diagrammes de rayons X 24
B. Analyse thermogravimétrique 27
C. Solubilité dans l'acide chlorhydrique normal 28
D. Surface spécifique et densité à l'hélium. 28
E. Réductibilité 29

Chap. II Étude de la réactivité à l'air 31
A. Introduction 31
B. Appareillage et mode d'étude 32
C. Influence de quelques facteurs 37
D. Influence de la pression d'hydrogène .. 40

Chap. III Étude de la réactivité à l'eau 44
A. Introduction et historique 44
B. Appareillage utilisé et conduite d'une expérience 46
C. Étude de la réactivité à l'eau en fonction de la température de préparation. 47
D. Étude de la réactivité à l'eau en fonction de la pression de préparation 49
E. Modification de la réaction à plus basse température 52
F. Influence de la nature et du traitement de l'oxyde d'origine 53
G. Étude de la période initiale de la réaction 59
H. Hypothèse concernant le mécanisme possible de la réaction 60

2e Partie

Activité catalytique des poudres de fer 63

Chap. I Réaction de décomposition de CO 64
A. Aperçu historique 64
B. Appareillage et généralités 67
C. Étude de la décomposition en chauffage selon une loi linéraire 69
1° Étude en fonction de la température de réduction 70
2° Étude en fonction de la pression de préparation 72
D. Étude de la décomposition en chauffage isotherme 77
1° 300°C 77
2° 410°C 81
a) Étude des courbes $p = f(t)$ 81

b) Étude de la phase initiale de la décomposition 82
c) Évolution des catalyseurs au cours de cycles successifs..... 84
d) Réduction par l'hydrogène des résidus obtenus..... 86
3° 485°C 86
E. Influence de la carburation sur le déroulement de la catalyse..... 88
F. Variation de la surface spécifique en fonction du dépôt de carbone..... 91
G. Texture des résidus de catalyse..... 96
H. Comportement dilatométrique en atmosphère de CO..... 97

Chap. II Réaction de synthèse de l'ammoniac..... 104
A. Introduction et généralités..... 104
B. Appareillage et mode d'étude..... 105
C. Synthèse sur des fers BP et PN réduits à 320°C..... 109
D. Synthèse sur des fers pyrophoriques chargés en alumine..... 112

3e Partie

Étude physique des poudres de fer..... 117

Chap. I Analyse par les rayons X..... 117

Chap. II Mesures des surfaces spécifiques et densité à l'hélium..... 118
A. Rappel concernant l'appareillage utilisé 118
B. Variation de la surface spécifique en fonction de la température de réduction 118
C. Variation de la surface spécifique en fonction de la pression de réduction... 119

D. Variation de la surface spécifique en fonction de l'anion du sel ferrique d'origine 120
E. Évolution de la surface spécifique des poudres de fer en fonction de recuits sous vide à diverses températures 120

Chap. III Étude de la désorption de l'hydrogène ... 122

Chap. IV Étude dilatométrique des poudres de fer .. 126
A. Généralités 126
B. Appareillage et méthode expérimentale. 127
C. Observations en chauffage selon une loi linéaire 128
Influence d'un recuit sous vide préalable de la poudre de fer 131
Influence de la compression initiale de la poudre de fer 132
Courbes enregistrées au cours de traitements sous vide 133
D. Observations en chauffage isotherme. 134
1° sous hydrogène 135
2° sous vide 136
3° analyse des résultats obtenus ... 137
E. Observations micrographiques 139
Échantillons chauffés jusqu'à 900° à 170°/heure 140
Échantillons examinés après un traitement isotherme 143
F. Discussion des résultats 144

4e Partie

Comparaison du nickel et du cobalt 153

Chap. I Préparation des hydroxydes et oxydes de départ et étude de quelques propriétés ... 154

Chap. II Réactivité à l'air en fonction de la pression de réduction..... 158

Chap. III Réactivité à l'eau..... 161

Chap. IV Décomposition catalytique de CO..... 162

Conclusions générales..... 165

I Réactivité chimique..... 165

II Activité catalytique..... 167

III Propriétés physiques..... 168

Annexe. Dosage du fer sous ses trois états (Fe, FeO, Fe_2O_3) dans un mélange fer-oxydes.. 171

Bibliographie..... 173

INTRODUCTION

Aperçu historique

On sait depuis fort longtemps, que la réduction des oxydes de fer, de nickel et de cobalt par l'hydrogène à basse température fournit des poudres métalliques qui ont la propriété de se réoxyder spontanément en présence d'air dès la température ambiante ; la réaction est vive et peut aller jusqu'à l'incandescence. Mis en évidence par MAGNUS dès 1825 (1), ce phénomène a fait l'objet d'études par différents auteurs qui ont cherché à déterminer les facteurs physico-chimiques susceptibles d'entraîner la pyrophoricité plus ou moins grande d'une poudre. De nombreuses hypothèses ont été faites, aucune ne semble suffire à expliquer l'ensemble du phénomène.

MAGNUS attribue la pyrophoricité à la porosité extrêmement grande des poudres métalliques obtenues par réduction à basse température ; MOISSAN (2), supposant que le pyrophore de MAGNUS n'était pas du fer mais de l'oxyde ferreux, prépare lui-même du fer pyrophorique par réduction prolongée de Fe_2O_3 à 440°C et constate que la pyrophoricité disparaît si le fer est chauffé entre 600° et 700°. TROOST et HAUTEFEUILLE (3), après avoir mis en évidence l'adsorption de l'hydrogène par le fer, vérifient que le métal abandonne cet hydrogène dans le vide sans cesser d'être pyrophorique ; ils en déduisent que le phénomène observé par MAGNUS ne peut être attribué à la présence d'hydrogène à l'état adsorbé. Cette conclusion est corroborée par le fait que l'on peut obtenir des métaux pyrophoriques en l'absence d'hydrogène, par exemple par décomposition thermique de certains sels comme les oxalates, les formiates ou les carbonates. TAMANN et NIKITIN (4) insistent sur le rôle de la recristallisation superficielle des poudres métalliques lorsqu'on les chauffe à haute température ; il y aurait une sorte de frittage qui entraînerait une diminution considérable de la surface de la poudre et la perte de sa réactivité. L'hypothèse d'un certain désordre dans le réseau des poudres de

métaux ou d'oxydes préparés à basse température a depuis fait l'objet de nombreuses études par diffraction des rayons X ou des électrons en particulier. FRICKE, LOHRMANN et WOLF (5) ont comparé les résultats de déterminations calorimétriques de la chaleur de dissolution du fer dans l'acide sulfurique et d'analyse précise des diagrammes X de ce métal. Celui-ci était préparé par réduction à 350 et 640° dans l'hydrogène d'un oxyde hydraté. Les diagrammes X des fers pyrophoriques (350°) présentent, aux grands angles une diminution d'intensité qui permet de calculer une amplitude moyenne de déformation du réseau telle que les atomes de fer seraient déplacés de leur position normale de 0,09 Å ; à partir de cette valeur, les auteurs évaluent la variation d'énergie superficielle qui devrait en résulter pour le réseau métallique et la trouvent en accord très satisfaisant avec la variation d'enthalpie calculée à partir des mesures calorimétriques.

En 1930, FINZEL (6), abordant l'étude des propriétés du fer pyrophorique, note l'influence prépondérante de la nature de l'oxyde qui sert de point de départ à l'élaboration de la poudre métallique ; d'après ses recherches, plus un oxyde est dispersé, plus le fer obtenu est facile à inactiver ; il semblerait que plus les particules de fer sont fines, plus leur aptitude au frittage est élevée, d'où une diminution de la pyrophoricité de la poudre après réduction. Le premier, cet auteur signale l'activité catalytique remarquable des poudres de fer pyrophorique dans la réaction de synthèse de l'ammoniac.

Au cours de ses recherches sur la texture et la structure des poudres de fer pyrophorique, BERTAUT (7) utilise conjointement l'analyse chimique et l'analyse radiocristallographique ; il étudie la pyrophoricité en fonction des dimensions des cristallites du fer préparé à basse température et plus précisément du rapport de la surface externe de la cristallite à son volume ; la température atteinte par chaque grain, du fait de la chaleur dégagée par un début d'oxydation, est d'autant plus élevée que ce rapport est plus grand et ceci conditionne la poursuite de la réaction ou son arrêt. Il existerait ainsi un rayon critique en dessous duquel le phénomène devient autocatalytique ; d'après BERTAUT ce rayon serait voisin de 570 Å.

Parallèlement aux études concernant les propriétés des métaux pyrophoriques, de nombreux auteurs ont cherché le moyen d'inactiver partiellement les poudres ainsi préparées de manière à les rendre transportables à l'air et, par exemple, utilisables commodément comme catalyseurs. D'après les remarques de TAMANN et NIKITIN il serait possible de créer par oxydation ménagée une couche passivante d'oxyde ; cette passivation a été étudiée par WINKEL et HAUL (8) au moyen de la diffraction électronique sur des aérosols de fer préparés par décomposition de fer carbonyle à basse température. Dans ce cas, la comparaison des diagrammes X et des diagrammes électroniques ne permet pas d'attribuer la pyrophoricité à des désordres du réseau : la netteté des raies des diagrammes électroniques ne laisse en effet soupçonner aucun désordre et si les raies des diagrammes X sont assez diffuses, c'est en raison de la petitesse des cristaux constituant les particules des aérosols.

La passivation des poudres de nickel par traitement dans un gaz inerte a également fait l'objet de plusieurs travaux parmi lesquels il faut citer ceux de BROCHET (9) et de YAMANAKA et TAKAGI (10) ; ces derniers attribuent la pyrophoricité du nickel obtenu par réduction d'un formiate par l'hydrogène à basse température à la présence d'hydrogène adsorbé physiquement, l'hydrogène chimisorbé jouant toutefois le rôle d'initiateur de la réoxydation ; le traitement en atmosphère de gaz inerte permet de remplacer la couche d'hydrogène adsorbé physiquement par une couche inerte qui joue ensuite le rôle d'écran entre l'air ambiant et l'hydrogène chimisorbé ; on peut ainsi inactiver provisoirement le métal sans nuire à ses propriétés catalytiques qui seraient en liaison avec l'hydrogène chimisorbé.

Pour terminer cet aperçu historique sur la pyrophoricité, signalons que dans une mise au point récente de R. B. SMITH (11) il est fait mention du rôle possible de l'hydrogène retenu à la surface des métaux et plus généralement des hétérogénéités physiques ou chimiques susceptibles de modifier cette surface ; l'étude s'étend ainsi aux domaines de la chimisorption et de la catalyse hétérogène où il reste un vaste champ d'investigations à explorer.

Expériences préliminaires

Dans une première série d'expériences, nous avons nous-même étudié les traitements qui, effectués après la réduction thermique, permettent d'atténuer ou de faire disparaître le caractère pyrophorique des poudres de fer, nickel et cobalt et plus précisément les traitements de recuit sous vide ou en atmosphère inerte (azote en général).

Les poudres de fer préparées par réduction d'un oxyde ferrique par l'hydrogène sont pyrophoriques si cette réduction est effectuée entre 275 et 600°C. La pyrophoricité va en diminuant lorsque la température de préparation augmente. Un recuit sous vide du fer atténue seulement sa réactivité comme le montrent les teneurs en oxygène dans les résidus de réoxydation de fers non recuits et recuits à diverses températures entre la température ambiante et 600°C.

Non recuit	27,7 %
Recuit 200°C	26,1 %
— 300°C	19,6 %
— 500°C	17,6 %
— 600°C	0 %
Fe_2O_3	30,0 %
Fe_3O_4	27,6 %

Par contre en combinant recuits sous vide et sous azote, on aboutit à une poudre apparemment inactive à l'air (moins de 1 % d'oxygène recombiné) ; en réalité ces traitements ne font que limiter la réoxydation sans que la structure massique du métal semble modifiée (Fig. 1 - Hors Texte I) : en effet, les diagrammes électroniques de ces poudres montrent la présence d'une couche superficielle de magnétite, alors que les diagrammes X des mêmes échantillons ne la décèlent pas ; sur les diagrammes de fer réduit à 600°C ou au-dessus, les raies du fer sont seules visibles.

La pyrophoricité apparaît donc comme un phénomène complexe touchant à la structure intime du métal et plus précisément à la structure de sa surface. L'influence notable de l'atmosphère gazeuse avec laquelle les poudres se trouvent en contact au cours de leur préparation, signalée par les différents auteurs, est confirmée par les quelques expériences rapportées ci-dessus ; cette observation nous

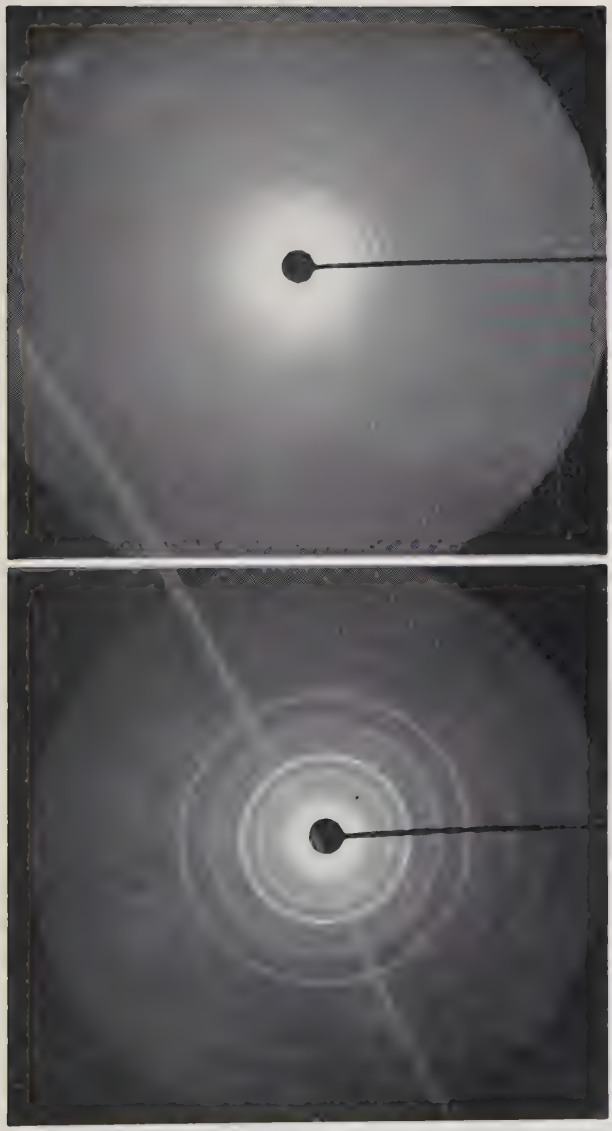


Fig. 1 — Diagrammes de diffraction électronique (50 kV) :
a) de fer préparé à 300°C et passivé ;
b) de fer preparé à 600°C

a conduit à étudier la réactivité des poudres de fer en fonction de la pression d'hydrogène utilisée pendant la réduction thermique ; les réductions ont été effectuées à basse température (275 à 600°C) à des pressions variant de quelques millimètres de mercure jusqu'à la pression atmosphérique, les propriétés des fers ainsi obtenus ont été ensuite étudiées.

Nous exposerons les résultats de nos recherches selon le plan suivant :

1° Etude des différents oxydes ferriques préparés par nous et utilisés comme produits de départ ;

2° Propriétés chimiques des poudres de fer dans deux réactions simples : réoxydation spontanée à l'air à la température ambiante et réaction sur l'eau en l'absence d'oxygène ;

3° Activité catalytique dans deux réactions où le fer se montre un excellent catalyseur : la décomposition de l'oxyde de carbone et la synthèse de l'ammoniac ;

4° Propriétés physiques des poudres de fer : diagrammes X, surface spécifique, comportement dilatométrique ;

5° Description de quelques expériences de comparaison effectuées sur des poudres de nickel et de cobalt préparées dans des conditions analogues.

En annexe, nous indiquerons une méthode de dosage possible du fer sous ses trois états (fer libre, FeO, Fe_2O_3) dans une poudre contenant en mélange le métal et ses oxydes.

Détails expérimentaux

Les diagrammes X ont été réalisés avec une chambre SEEMAN-BOHLIN de 240 mm de circonférence en utilisant soit le rayonnement monochromatique Kα du cobalt pour les composés du fer et du cobalt, soit le rayonnement Kα du cuivre pour les composés du nickel.

Première partie

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES FERS PYROPHORIQUES

Chapitre I

PRÉPARATION DES OXYDES FERRIQUES

Les oxydes ferriques utilisés ont tous été préparés à partir d'hydroxydes ferriques provenant eux-mêmes de la précipitation à froid de solutions à 10 % environ des sels ferriques R.P. par l'ammoniac gazeux ou la solution commerciale d'ammoniaque R.P. Dans le premier cas, la précipitation est réalisée progressivement en faisant dégager un courant d'ammoniac dans la solution ; dans le second, elle est instantanément effectuée par addition directe de la quantité d'ammoniaque nécessaire à la solution que l'on agite vigoureusement. La nomenclature des différents oxydes que nous avons ainsi préparés est donnée dans le tableau I qui mentionne en outre leur origine et leurs principales propriétés.

Les précipités obtenus sont ensuite lavés par décantation à l'eau distillée froide ; l'élimination des anions d'origine est suivie à l'aide de leurs réactions caractéristiques : précipité de sulfate de baryum pour SO_4^{--}, de chlorure d'argent pour Cl^-, couleur orangée fugace d'une solution de brucine à 1 % dans l'acide sulfurique concentré pour NO_3^-. Les précipités sont ensuite séchés, soit sous vide en présence d'actigel, soit à l'étuve à 80°C, soit sous vide à 300°C, broyés et tamisés. On a généralement séparé les fractions de granulométrie 100-400 (170 μ à 40 μ) et inférieure à 400 (inférieure à 40 μ).

L'analyse des oxydes ainsi obtenus a été faite par trois voies différentes :

— analyse thermogravimétrique, dont nous dirons quelques mots ci-dessous ;

— détermination de la teneur en Fe_2O_3 par dissolution dans l'acide chlorhydrique et dosage de la solution obtenue par l'oxine ou par le chlorure de titane ;

- détermination de la teneur en fer par réduction dans l'hydrogène à 700°C pendant cinq heures et pesée du résidu obtenu.

Précisons que l'oxyde magnétique Ox 6 *bis* a été obtenu à partir de l'oxyde ferrique Ox 6 selon la méthode indiquée par CHAUDRON (12) : traitement de l'oxyde ferrique pendant six heures à 453°C par un mélange hydrogène-vapeur d'eau, le générateur de vapeur d'eau étant à 84°C.

Sur cette série de préparations, nous avons effectué les analyses et déterminations suivantes :

— analyse radiocristallographique,

— analyse thermogravimétrique,

— solubilité dans l'acide chlorhydrique normal,

— surface spécifique et densité à l'hélium,

— réductibilité par l'hydrogène.

Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau I.

A) Diagrammes de rayons X

L'examen des diagrammes X des oxydes ferriques précipités ci-dessus préparés révèle des produits encore très mal cristallisés. Les oxydes séchés à la température ordinaire sont pratiquement amorphes (Fig. 2 - Hors-texte II : 07 A) ; ceux séchés à l'étuve à 80°C présentent un début de cristallisation et quelques raies apparaissent sur les diagrammes, appartenant soit à Fe_2O_3-α, soit à Fe_2O_3-H_2O-α (goethite) ; tels sont Ox 07 B, Ox 08, Ox 06 et Ox 11 (voir Fig. 2) ; les oxydes séchés à 300°C ont le diagramme de Fe_2O_3-α avec des raies encore assez larges (Ox 07 C). Sur la Fig. 2 ont été en outre ajoutés les spectres de référence de Fe_2O_3 -α et de goethite naturelle.

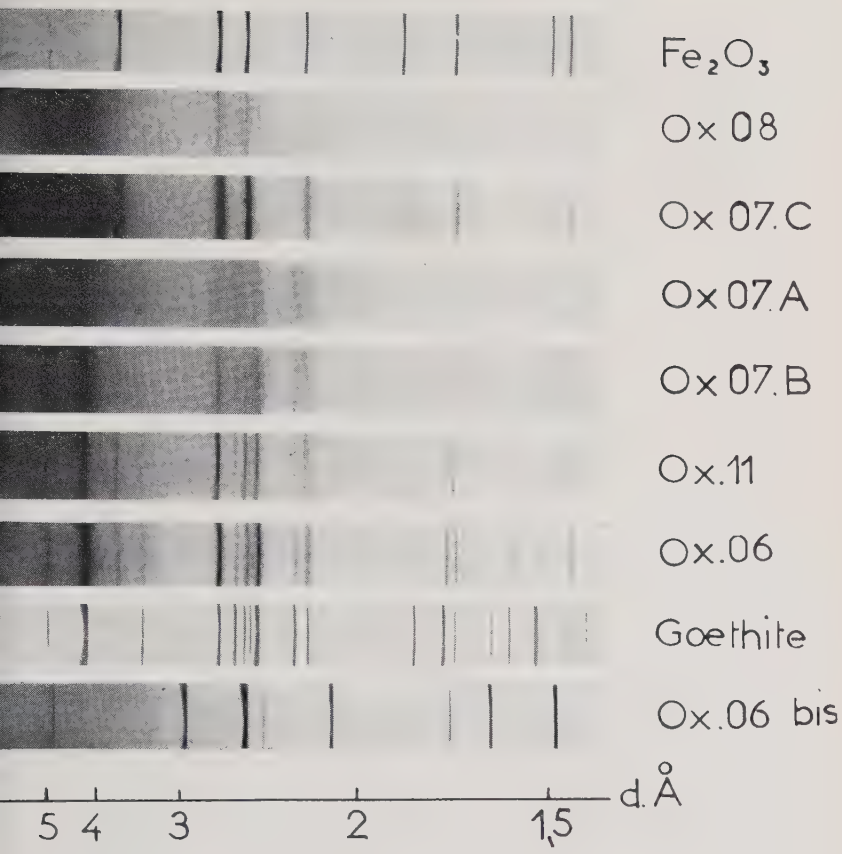


Fig. 2. — Diagrammes de rayons X des oxydes de fer

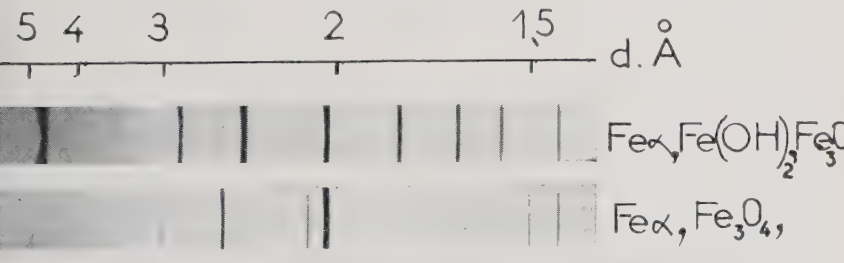


Fig. 16. — Diagrammes de rayons X des produits de réaction sur l'eau ($Fe_{NO_3}^{-}$ et Fe_{Cl}^{-})

B) **Analyse thermogravimétrique**

Les courbes d'analyse thermogravimétrique correspondent à des chauffages linéaires de 20 à 900°C à 150°/h sous air. D'après leur allure générale et l'étude des produits trempés à des températures intermédiaires, on peut distinguer trois modes de déshydratation des oxydes qui sont figurés par les trois courbes de la Fig. 3.

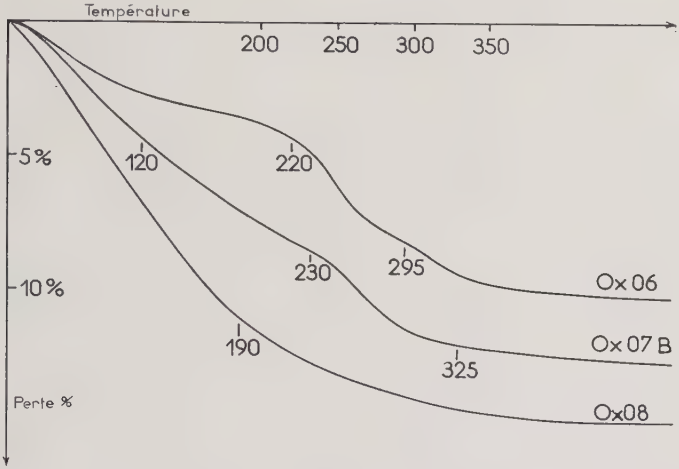


Fig. 3. — Courbes d'analyse thermogravimétrique des oxydes ferriques (Vitesse de chauffe : 150°/h ; poids initial : 800 mg).

1° Les oxydes de type Ox 08 dont le diagramme X comporte les raies de Fe_2O_3 -α se déshydratent régulièrement et rapidement depuis la température ambiante jusque vers 600° sans que la courbe soit marquée d'aucune anomalie.

2° Les oxydes de type Ox 07 B dont le diagramme X présente les raies de la goethite mais assez floues, se déshydratent en deux étapes : un départ d'eau d'hydratation a lieu dès les très basses températures ; vers 200°, la déshydratation ralentit pour reprendre à 230°C environ ; les diagrammes X des produits trempés à 200 et 325°C montrent que cette seconde étape correspond à la décomposition de la goethite ; les auteurs indiquent en général 300° (13) comme température de décomposition de la goethite et il faut attribuer la décomposition prématurée observée ici à la cristallisation très imparfaite de l'oxyde hydraté.

3° Pour les oxydes de type Ox 06, les diagrammes X révèlent la présence de goethite mieux organisée ; il apparaît, en plus des deux étapes précédemment décrites, une troisième déshydratation qui débute vers 295°C et correspond alors à la décomposition de la fraction de goethite mieux organisée, comme l'a confirmé l'analyse par les rayons X des produits trempés à 210, 280 et 360°C.

C) Solubilité dans l'acide chlorhydrique normal

Ce test permet d'évaluer la réactivité des oxydes lors d'une attaque acide et a été utilisé par MICHEL (14) ; toutefois, les variations de réactivité observées ne sont pas spécifiques de cette réaction et se reproduisent de façon similaire dans toutes les réactions, y compris celles où interviennent des réactifs gazeux : on mesure le pourcentage d'oxyde passé en solution après un contact de trente minutes à 19°C avec le l'acide chlorhydrique normal, les quantités d'acide et d'oxyde étant toujours les mêmes (50 ml d'acide N et 500 mg d'oxyde). Les résultats (colonne 7 du tableau I) montrent la plus grande solubilité des oxydes séchés à la température ordinaire qui, nous l'avons vu, sont les moins bien cristallisés ; pour les autres oxydes, séchés à 80 ou 300°C, les réactivités sont du même ordre, plus faibles toutefois pour ceux séchés à 300° (07 C) ou précipités par NH_3 gazeux à froid (02 à 05) ; il faut remarquer que ce sont également ceux qui présentent la meilleure cristallisation. Enfin, il convient de mettre à part l'oxyde Ox 06 dont la réactivité est très faible ; l'ébullition du précipité au cours de sa préparation conduit à une nette diminution de la réactivité, phénomène déjà observé par MICHEL (loc. cit.) et par DUGLEUX, BOULLÉ et Mme DOMINÉ-BERGÈS (15).

D) Surface spécifique et densité à l'hélium

La surface spécifique des oxydes est mesurée par adsorption d'azote à -195°C selon la méthode de BRUNAUER, EMETT et TAYLOR (16) ; elle est de l'ordre de 200 à 250 m^2/g pour les oxydes séchés à la température ordinaire ou à l'étuve à 80°C, et diminue sensiblement lorsque l'oxyde, après séchage à 300°, est presque anhydre (135 m^2/g pour Ox 07 C) ; en ce qui concerne Ox 06, sa faible surface comme sa faible solubilité dans l'acide

chlorhydrique est due à son mode de préparation. En règle générale, la diminution de la surface correspond à une amélioration de l'état de cristallisation des oxydes.

Lors de la transformation de l'oxyde ferrique en magnétite la valeur de la surface spécifique s'abaisse à quelques m^2 par gramme seulement (6 à 15 m^2/g) ; le bouleversement du réseau cristallin lorsque l'on passe du système rhomboèdrique de Fe_2O_3-α au système cubique de la magnétite explique cette considérable diminution.

Les densités à l'hélium varient de 3 à 4,3 selon les oxydes.

E) **Réductibilité**

Nous avons étudié la réduction par l'hydrogène des différents oxydes au cours d'un chauffage linéaire à 140°/h dans un appareil à circulation de gaz (sa description sera donnée au chapitre II) permettant de suivre la variation de pression en fonction de la température ; les courbes obtenues montrent que la température de réduction commençante dépend de l'état d'hydratation et de cristallisation de l'oxyde (les pressions ont été corrigées pour tenir compte de la dilatation du gaz dans l'appareil en l'absence de toute réaction). La réaction commence respectivement vers 185° pour Ox 07 A (H_2O = 23,3 %), 210° pour Ox 07 B (H_2O = 12,3 %) et 220° pour Ox 07 C (H_2O = 2 %) ; les trois courbes présentent un semi-palier correspondant à la formation intermédiaire de magnétite (Fig. 4) ; nous avons obtenu la même courbe avec un oxyde parfaitement anhydre résultant de la calcination à 970°C de Ox 09 ; dans ce cas, la réduction commence seulement vers 300°C et le semi-palier disparaît comme l'avait déjà signalé OLMER (17) ; en aucun cas nous n'avons observé de semi-palier correspondant à un passage intermédiaire par FeO ; toutefois, lorsqu'on effectue une réduction isotherme, à 700° par exemple, de l'un des oxydes précédents et que la température de 700° est atteinte très rapidement la réaction est bloquée assez vite par suite du frittage de la couche externe des grains formée de Fer α ; la diffusion de l'hydrogène vers les noyaux de ces grains non encore réduits est alors considérablement ralentie ; les diagrammes X des produits obtenus montrent que l'on a alors un mélange de Fer α et de FeO.

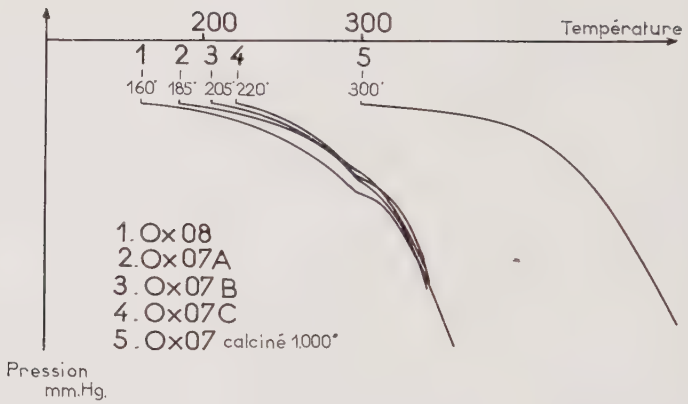


Fig. 4. — Courbes de réduction par l'hydrogène des oxydes ferriques

Le stade intermédiaire Fe_3O_4 peut être expliqué par la présence au voisinage de la phase solide d'un mélange gazeux riche en vapeur d'eau du fait de la simultanéité de la déshydratation de l'oxyde ferrique et de sa réduction. On retrouve alors les conditions d'équilibre du système Fe-oxydes-H_2-H_2O qui délimitent le domaine d'existence de la magnétite ; lorsqu'on utilise un oxyde calciné à haute température, la magnétite ne peut se former par suite de l'élévation de la température de réduction commençante et de la diminution de la pression partielle de la vapeur d'eau au voisinage de l'oxyde.

Pour l'oxyde Ox 08, la réduction commence dès 160°C ; il semble de manière plus générale, que les oxydes possédant une amorce de cristallisation à l'état Fe_2O_3 soient plus aisément réductibles que ceux possédant une amorce de cristallisation à l'état hydrate ; ceci expliquerait le décalage des températures de réduction commençante entre Ox 08 et Ox 07 B par exemple. Le second stade de la réduction (Fe_3O_4 - Fe α) débute toujours vers 300°C et la vitesse est ensuite à peu près la même pour tous les oxydes.

Chapitre II

ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ A L'AIR

A) **Introduction**

Dans son étude déjà mentionnée (6), FINZEL détermine de manière approchée la teneur en oxygène nécessaire pour qu'un fer obtenu par réduction à 500°C soit pyrophorique en présence d'un mélange O_2-N_2. BERTAUT (7) au contraire, étudie le mécanisme de l'oxydation par diffusion lente et mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour inactiver un fer pyrophorique ; les courbes d'absorption d'oxygène en fonction du temps présentent, après une courte période d'initiation, une montée quasi-rectiligne pendant laquelle se forme un film de Fe_3O_4 de l'épaisseur d'une maille. En présence de faibles quantités d'oxygène, ce processus est lent et la formation du film conduit à une véritable passivation du métal, l'absorption d'oxygène devient ensuite extrêmement lente et fait intervenir la diffusion à travers la couche d'oxyde formée qui constitue un obstacle à l'oxydation. L'auteur constate que la quantité d'oxygène absorbée, lorsque la passivation est réalisée, décroît quand la dimension des cristallites croît.

Dans ses recherches sur l'oxydation à 30°C des fines poudres de fer préparées à partir de fer carbonyle décomposé dans l'azote à 270, 340 et 410°C, HEPP (18) met également en évidence une absorption d'oxygène très rapide durant les premières minutes ; il lui succède une oxydation lente suivant une loi logarithmique ; la quantité d'oxygène initialement combinée est proportionnelle

à la puissance 2,8 environ de la surface spécifique. L'épaisseur de la couche d'oxyde formée pendant cette phase initiale est dans la majeure partie des cas inférieure à celle d'une cellule élémentaire de magnétite, ce qui semble signifier que l'oxydation ne concerne pas toute la surface de manière homogène.

Laissant de côté la réaction d'oxydation lente qui fait intervenir les phénomènes de diffusion à la température ordinaire, nous avons étudié le comportement des poudres de fer pyrophorique durant leur réoxydation instantanée sans nous préoccuper de la période ultérieure. Dans ces conditions, le degré de réoxydation des poudres constitue un test de leur réactivité superficielle ; toutefois, du fait de l'échauffement résultant de la chimisorption instantanée de l'oxygène, l'épaisseur de la couche d'oxyde formée excède celle d'une maille cristalline.

B) **Appareillage et mode d'étude**

Les réductions sous diverses pressions d'hydrogène sont effectuées dans un appareil à circulation de gaz ; oxyde ferrique et hydrogène sont enfermés dans un espace clos, comportant un tube laboratoire en silice où se trouve l'oxyde et que l'on peut chauffer dans un four type CHEVENARD à programme linéaire. La température est mesurée au moyen d'un couple chromel-alumel. La circulation des gaz est entretenue par une chute à mercure du type trompe de SPRENGEL ; on agit sur la vitesse de circulation en réglant l'entrée d'air E de la trompe. Le débit habituel est d'environ 20 à 50 cm^3/minute (Fig. 5).

Dans ces conditions, on peut suivre dans l'appareil la variation de pression en fonction de la température — celle-ci croissant linéairement (140°/heure) — ou en fonction du temps, à une température fixée à l'avance.

Les variations de pression sont lues sur un manomètre à mercure M au moyen d'un viseur permettant d'apprécier le 1/2 mm, compte tenu des oscillations dues à la chute à mercure.

Grâce à un jeu de ballons rodés adaptables en B, on peut faire varier la capacité totale de l'appareillage (de 750 à 4 000 cm^3 environ) ; en B_a s'adapte un ballon absorbeur de 250 cm^3.

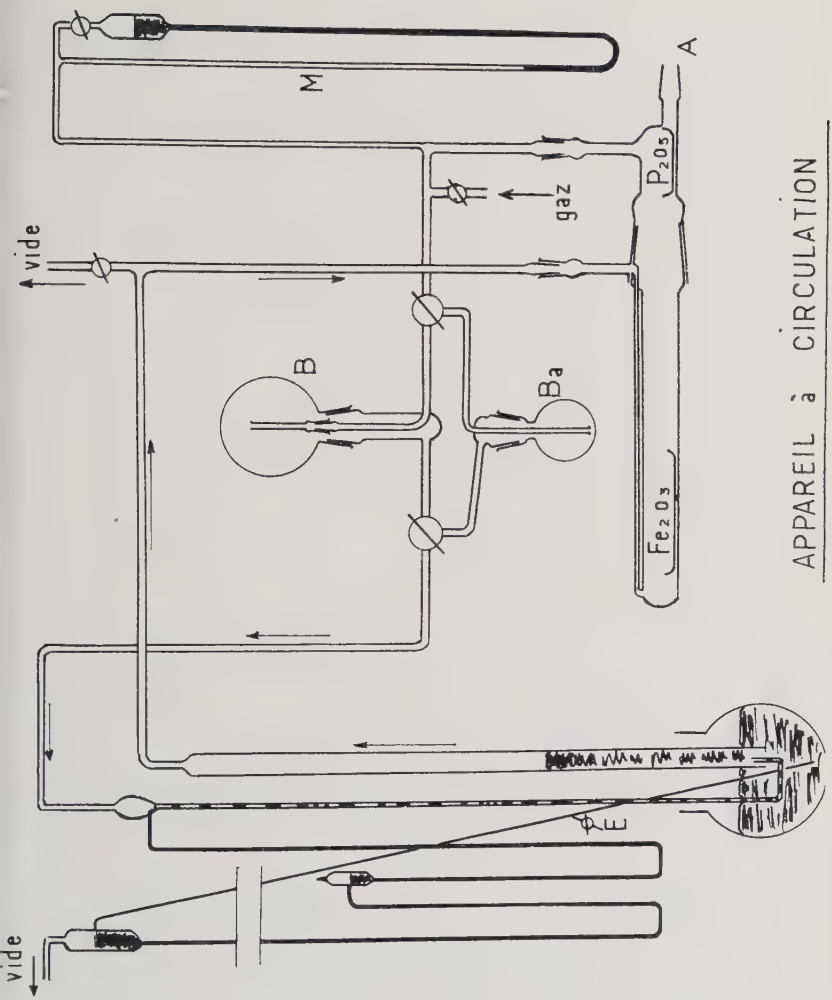


Fig. 5. — Appareil à circulation de gaz ACl.

L'installation comporte enfin :

— un groupe de pompage permettant de faire le vide (pompe à palettes et trompe à vapeur de mercure) ; grâce à une jauge de MAC LEOD ce vide peut être contrôlé ;

— un dispositif d'alimentation en hydrogène et en azote ; l'hydrogène est produit par un appareil de KIPP

qui débite dans un circuit de purification comprenant : un barboteur à MnO_4K dissous dans la potasse concentrée (pour arrêter les vapeurs d'acide en provenance du Kipp), un barboteur à acide sulfurique concentré, un four à tournures de cuivre chauffé vers 400°C pour enlever les traces d'oxygène, un tube desséchant à perchlorate de magnésium. L'azote provient d'un tube d'azote R comprimé (fourni par la société Air Liquide) ; il est purifié par passage dans un four à tournures de cuivre chauffé vers 500° C et dans un tube desséchant à perchlorate de magnésium.

— un appendice A permettant la récupération du fer après réduction et son transport à l'abri de l'air (sous vide ou sous pression de gaz inerte).

Pour l'examen des produits aux rayons X, nous utilisons de fines aiguilles de silice dans lesquelles les préparations sont enfermées sous vide, selon le modèle décrit par DAVID (19).

Conduite d'une expérience : un poids connu d'oxyde ferrique, placé dans une nacelle en silice, est enfermé dans l'appareil ; on procède à la purge du circuit par mise sous vide, remplissage d'hydrogène jusqu'à la pression atmosphérique, mise sous vide à nouveau ; puis on fait entrer l'hydrogène jusqu'à la pression désirée, la circulation étant établie ; on note cette pression initiale, p_i, ainsi que la pression atmosphérique H_i et la température de la pièce T_i.

Le four est alors mis en place, soit après avoir été amené à la température choisie s'il s'agit d'une expérience isotherme, soit à la température ambiante s'il s'agit d'un chauffage selon une loi linéaire. La pression p dans l'appareil est mesurée à des intervalles de temps réguliers et l'on trace la courbe indiquant ses variations en fonction du temps ou de la température.

En fin d'expérience, on retire le four et on laisse refroidir le tube laboratoire jusqu'à la température ambiante en maintenant la circulation des gaz. On lit alors la pression finale p_f, ainsi que la pression atmosphérique et la température de la pièce, H_f et T_f.

Connaissant le volume de l'appareil lorsque la pression intérieure est égale à la pression atmosphérique, soit V_o,

les sections du tube manométrique et du tube à dégagement de la chute à mercure, soit s et S, on peut :

1° Calculer la masse d'hydrogène consommée pendant l'expérience, la vapeur d'eau formée par la réduction étant absorbée dès la sortie du four par une nacelle d'anhydride phosphorique ;

2° Faire le bilan de l'expérience, en calculant la masse d'hydrogène nécessaire à la réduction complète de l'oxyde et en pesant éventuellement le fer.

On exprime les volumes en cm^3, les surfaces en cm^2 et les pressions en centimètre de mercure. Le volume initial V_i est égal :

$$V_i = V_o - (76 - p_i)\, s - (H_i - p_i)\, S$$

Le volume final est égal à :

$$V_f = V_o - (76 - p_f)\, s - (H_f - p_f)\, S$$

La masse d'hydrogène consommé est alors :

$$m_{H_2} = d_o \frac{273}{76} \left\{ p_i \frac{V_o - (76-p_i)s - (H_i-p_i)S}{T_i} - p_f \frac{V_o - (76-p_f)s - (H_f-p_f)S}{T_f} \right\}$$

Le volume V_o de l'appareil a été déterminé par réduction par l'hydrogène à 700 °C d'une quantité d'oxyde ferrique dont la teneur en eau a été dosée préalablement. Plusieurs expériences ont été effectuées et ont donné le volume total des différents circuits de l'appareil à $\pm$ 0,5 % environ.

Pour les séries de réductions effectuées sous une pression d'hydrogène égale à la pression atmosphérique, nous opérons dans un appareil comportant un simple tube laboratoire (en pyrex ou silice selon la température maximum que l'on désire atteindre) muni d'un capillaire pour l'amenée de l'hydrogène qui n'est pas recyclé. Cet hydrogène, contenu dans un tube de 4 m^3 sous 150 kg, est purifié par passage sur une spirale de platine SPt chauffée au rouge afin d'éliminer les traces d'oxygène puis à travers des tubes desséchants au perchlorate de magnésium ; comme précédemment, deux appendices R_1 et R_2 munis de rodages permettent de faire le vide et de récupérer les poudres de fer après réduction en les conservant à l'abri de l'air. Un rotamètre d placé au début du circuit de purification de l'hydrogène permet de contrôler le débit (2 l/h environ) (Fig. 6).

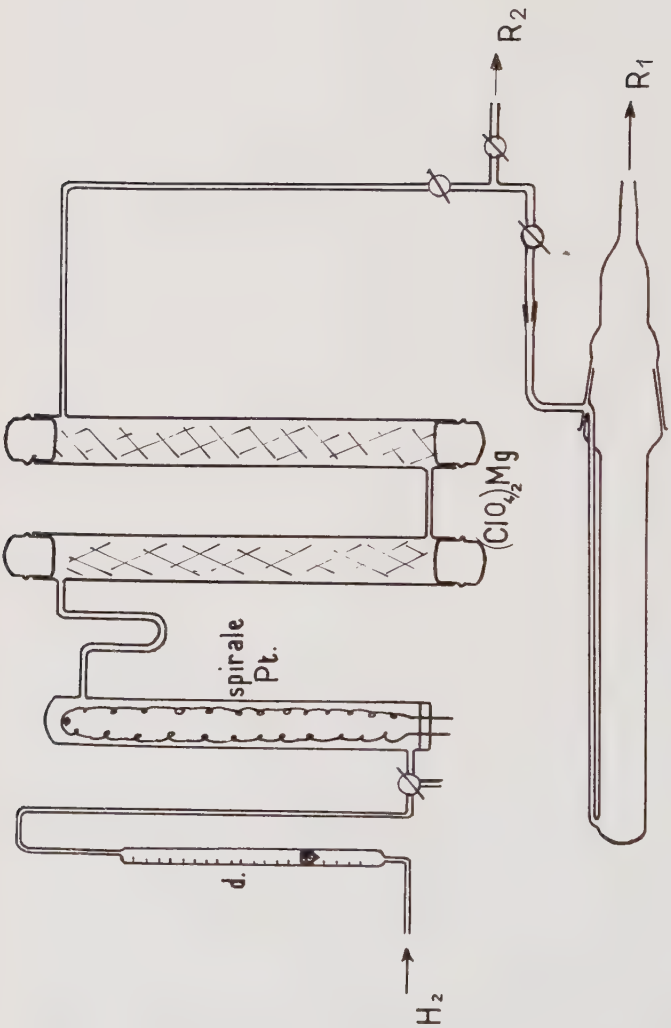


Fig. 6. — Appareil utilisé pour les réductions sous une pression d'hydrogène égale à la pression atmosphérique

Mesure de la réactivité à l'air : Pour tester la réactivité à l'air des poudres de fer préparées dans l'un ou l'autre des appareils ci-dessus décrits, nous avons adopté un mode opératoire bien déterminé : après réduction, la préparation

est ramenée à la température ambiante sous pression finale d'hydrogène. Si celle-ci est inférieure à 760 mm. on ramène à la pression atmosphérique par introduction d'hydrogène purifié lorsque le refroidissement est terminé. Le tube laboratoire est alors ouvert et la nacelle contenant le métal est sortie à l'air libre après réoxydation, la nacelle est placée dans un dessicateur où elle se refroidit de nouveau jusqu'à la température ambiante; elle est alors pesée et la réactivité ρ, est évaluée en % par le poids d'oxygène recombiné spontanément à 1 gramme de fer pur; dans ces conditions, une réoxydation complète à l'état Fe_3O_4 correspondrait à $\rho = 38{,}2$ % et à l'état Fe_2O_3 à $\rho = 43$ %.

C) **Influence de quelques facteurs**

La reproductibilité des expériences dans les réactions faisant intervenir le contact gaz-solides dépend de nombreux facteurs dont il est difficile d'apprécier l'importance; notons en particulier la place de la nacelle dans le tube laboratoire, la répartition du produit dans la nacelle et le processus de réoxydation lui-même (temps de refroidissement dans l'hydrogène, séjour plus ou moins prolongé en atmosphère d'hydrogène avant la sortie à l'air, etc...). L'influence de ces divers facteurs n'est guère susceptible de mesures précises; aussi faut-il se borner à limiter autant que possible leur variation au cours des différentes expériences; compte-tenu de ces précautions, et toutes autres conditions restant semblables par ailleurs, les réactivités obtenues pour deux expériences analogues diffèrent seulement de 0,5 % en moyenne.

Par contre, dans une étude préalable, nous avons examiné les différences de réactivité des fers pyrophoriques en fonction de la variation de quelques facteurs dont il nous fallait préciser le rôle, et en particulier : la masse de produit utilisée pour chaque essai, la granulométrie et la teneur en eau de l'oxyde d'origine ainsi que l'anion du sel ferrique qui a servi à le préparer. Nous allons rapidement exposer les principaux résultats obtenus.

Poids d'oxyde utilisé pour chaque essai : l'influence du poids de produit utilisé sur la réactivité à l'air a déjà été signalée par SMITH (11); les différents travaux de cet auteur sont relatifs essentiellement à des métaux utilisés

dans l'industrie atomique (pour lesquels la pyrophoricité est une règle générale); il suggère que pour une poudre de granulométrie définie, il existe une quantité minimum qu'il faut dépasser pour observer une combustion spontanée; dans ces conditions tout métal capable de réagir exothermiquement avec l'oxygène peut s'enflammer spontanément à l'air pour peu qu'il soit suffisamment divisé et en quantité suffisamment grande. Ces remarques rejoignent celles faites par KOPELMAN et COMPTON (20) dans une mise au point sur la pyrophoricité des poudres de fer, nickel, cuivre et tungstène. En réalité le facteur à considérer n'est pas tant la masse de métal que le poids par unité de surface en contact avec l'atmosphère; cette propriété est directement liée à la possibilité d'échauffement de toute la masse par la chaleur de réaction que dégage la chimisorption instantanée de l'oxygène de l'air. Nous avons effectué nos expériences à partir de l'oxyde Ox 08 (granulométrie 100-200 soit 170-70 μ). Les réductions ont été faites à la pression atmosphérique dans l'appareil à réduction ci-dessus décrit, à 400° C pendant treize heures (courant d'hydrogène : 2 l/h environ). On a utilisé dans ces expériences la même nacelle avec une répartition de l'oxyde aussi uniforme que possible. Les prises correspondaient respectivement à 105,9 — 501,7 — et 1 037,5 mg de fer répartis sur une surface de 7 cm² environ; les réactivités correspondantes sont égales à : 0 % — 2,5 % — et 5,2 %.

Teneur en eau de l'oxyde d'origine : les essais ont été effectués sur l'oxyde Ox 07 séché sous vide en présence d'actigel (A), à l'étuve à 80° C (B), sous vide à 300° C (C); les réductions ont été faites dans l'appareil à réduction sous pression atmosphérique à 400° C pendant treize heures; les prises correspondaient à 300 mg de fer environ. Les réactivités trouvées sont de 10,8 % (A), 3,3 % (B), et 2,3 % (C). Il apparait donc que la réactivité à l'air est beaucoup plus grande pour les fers préparés à partir d'un oxyde dont la teneur en eau dépasse 20 % que pour ceux en provenance d'oxydes contenant de 0 à 13 % d'eau (lesquels se comportent de façon à peu près semblable).

Influence de l'anion du sel ferrique d'origine : les essais ont été effectués sur les oxydes Ox 02, Ox 03, et Ox 05 correspondant respectivement aux anions SO^{--}_4, NO^{-}_3, et Cl^{-}. Les poudres de fer sont obtenues par réduction

complète des oxydes à 300° C dans l'appareil à circulation déjà décrit, la pression initiale d'hydrogène étant de 700 mm de mercure, la masse d'oxyde utilisée correspond à 300 mg de fer pur environ.

Les réactivités trouvées sont de 2,3 % (Ox 03), 16,7 % (Ox 02) et 25,4 % (Ox 05). *Ces chiffres mettent en évidence l'influence considérable de l'anion du sel ferrique qui a servi à la préparation de l'oxyde de départ.* L'aspect des trois résidus est d'ailleurs nettement différent; il semble que le fer provenant d'un nitrate subisse une sorte de frittage dès les basses températures; ce frittage est beaucoup moins important pour le fer provenant des chlorures. Il faut noter également que l'ébullition dans l'eau distillée des résidus de réoxydation de fers ayant eux-mêmes pour origine un oxyde précipité d'un chlorure libère des ions Cl^- que l'on peut mettre en évidence par le nitrate d'argent; ces ions, non éliminés lors du lavage de l'hydroxyde après précipitation, réapparaissent après la réduction.

Influence de la granulométrie : nous avons effectué les essais sur les trois fractions résultant de la préparation de l'oxyde Ox 08, soit :

fraction I : 100-200 ; 80 — 170 μ ;
fraction II : 200-400 ; 40 — 80 μ ;
fraction III : < 400 ; < 40 μ ;

Les réactivités à l'air trouvées après réduction pendant treize heures à 400° C sous pression d'hydrogène égale à 760 mm sont respectivement de

I 4,4 %
II 4,2 %
III 3,6 %

Dans les limites de granulométrie considérées, il ne semble donc pas, compte-tenu de la précision des mesures de réactivité à l'air, que ce facteur ait une influence très importante sur le comportement des poudres de fer.

***

A la suite des expériences préliminaires que nous venons de décrire, les différents facteurs envisagés ont été fixés comme suit pour l'étude de la réactivité des poudres

de fer en fonction de la pression d'hydrogène utilisée pour la réduction :

masse d'oxyde : 500 mg correspondant à environ 300 mg de fer métal ;

oxyde : Ox 07 B, granulométrie : < 100 (< 170 μ)

teneur en eau : 12,3 %

anion d'origine : NO^-_3

D) **Influence de la pression d'hydrogène** (21)

Les expériences ont été faites dans l'appareil à circulation ci-dessus décrit ; deux séries de réductions ont été réalisées à 300 et 400° C ; les pressions d'hydrogène varient de 740 à 200 mm de mercure au début de la réaction, ce qui conduit à des pressions finales de 550 à 6 mm de mercure. Dans tous les cas, la réduction totale a été réalisée ; les poudres de fer sont ramenées lentement à la température ordinaire ; le même temps de refroidissement sous la pression finale d'hydrogène a été respecté ; après réoxydation à l'air et refroidissement d'une demi-heure en dessicateur, les produits ont été pesés.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II. Dans l'essai A, il a été nécessaire de réintroduire périodiquement de l'hydrogène dans l'appareil pour y maintenir une pression supérieure à 700 mm.

TABLEAU II

300°				400°			
Essai	p_i	p_f	Réactivité	Essai	p_i	p_f	Réactivité
	mm	mm	%		mm	mm	%
A°	719	739	11,2	Aa	702	591	5,7
B	720	582	11,4	Bb	609	466	7,4
C	719	580	12,0	Cc	513	363	7,8
D	721	574	12,1	Dd	407	242	8,8
E	611	458	12,7	Ee	304	123	12,0
F	514	360	14,0	Ff	198	12	21,2
G	401	240	16,2	Gg	197	6	25,2
H	201	13	22,4				
I°°	721	39	17,5				

° réintroduction de H_2 pendant l'expérience ;
°° retrait partiel de H_2 pendant l'expérience.

Ces résultats indiquent le fort accroissement de la réactivité pour les fers préparés sous très basse pression d'hydrogène ; le phénomène est particulièrement net à 400°C où la plus grande rapidité des réactions nous a permis d'opérer jusqu'à des pressions finales d'hydrogène de quelques millimètres. Ainsi pour une pression finale de 591 mm, la réactivité est de 5,7 % alors que pour une pression finale de 6 mm, elle est de 25,2 %.

Pour confirmer ce résultat à 300°C, nous avons effectué l'essai I : température de réduction : 308°C ; pression initiale d'hydrogène : 721 mm ; après trois heures de réduction, la pression d'hydrogène n'était plus que de 598 mm ; on vide l'appareil jusqu'à abaisser la pression à 63 mm et la réduction est poursuivie pendant neuf heures ; la pression se stabilise à 39 mm ; la réactivité à l'air de la poudre de fer ainsi obtenue est de 17,5 % au lieu de 11,4 % pour une pression finale de 582 mm par exemple ; on augmente donc très notablement la réactivité du fer en terminant la réduction sous basse pression.

Nous avons refait des expériences sous basse pression à partir des oxydes Ox 02, Ox 03, et Ox 05 ; l'influence de la pression de réduction se confirme mais la variation relative est moins importante pour les poudres de fer provenant de Ox 05 du fait de la grande réactivité des fers ayant pour origine un chlorure ; ces résultats sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

Oxyde	Anion	Réactivité	
		p_i = 700 mm	p_i = 180 mm
Ox 02	SO_4^{--}	16,7 %	25,9 %
Ox 03	NO_3^-	2,3 %	8,1 %
Ox 04	Cl^-	25,4 %	34,5 %

De même, afin de vérifier que la variation de réactivité n'était pas due à une déshydratation plus facile de l'oxyde lorsque la réduction est effectuée sous faible pression, nous avons réduit un oxyde préalablement calciné sous air à 300° C et dont la teneur en eau était inférieure à 2 % ; les réductions ont été faites à 325°C, les pressions initiales

étant respectivement de 700 et 150 mm et les pressions finales de 590 et 5 mm ; les réactivités sont égales à 14,1 % et 28 % ; ces résultats montrent donc que la variation de la réactivité à l'air en fonction de la pression de réduction ne dépend pas de la teneur en eau de l'oxyde initial.

Les diagrammes X des divers produits de réoxydation présentent tous les raies de Fe α et de Fe_3O_4 ; il convient de remarquer que les raies de Fe α sont très larges en comparaison de celles obtenues pour une poudre de fer réduite à 600° C par exemple. Dans le cas des produits les plus réactifs, il faut noter en outre la présence de Fe_2O_3 — α (en particulier lorsque la réoxydation a eu lieu avec incandescence).

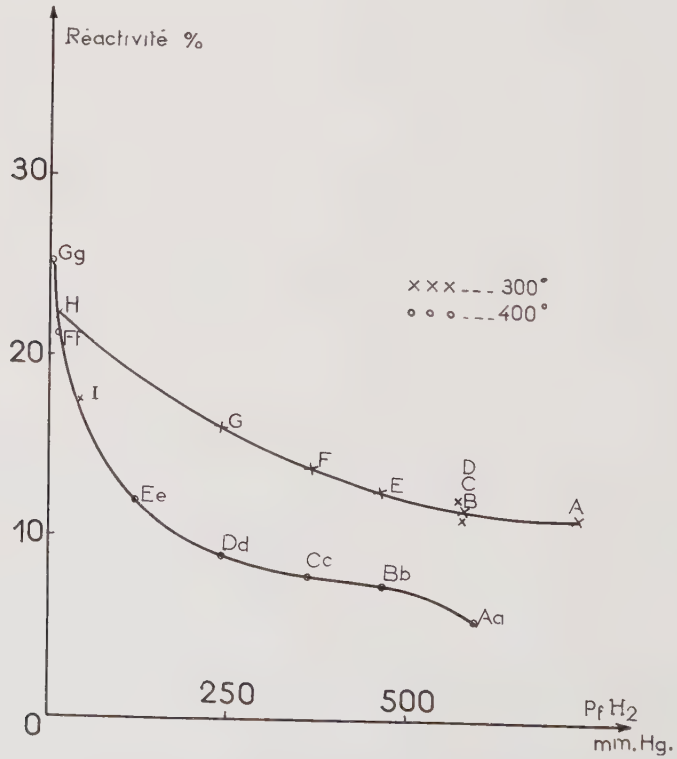


Fig. 7. — Réactivité à l'air : variation en fonction de la pression finale de réduction.

Si on porte sur un graphique, pour chaque température, la réactivité à l'air en fonction de la pression finale de réduction, on obtient les courbes de la Fig. 7.

Nous noterons d'ores et déjà :

1° l'allure hyperbolique de ces courbes ;

2° la présence d'un semi-palier sur la courbe correspondant aux fers préparés à 400° C.

L'examen des produits au cours de leur réoxydation à l'air montre que celle-ci a lieu à partir de quelques points bien déterminés de la surface de la poudre et se propage ensuite à partir de ces points ; d'autres grains semblent par contre totalement inertes vis-à-vis de l'air ; le résidu de réoxydation présente ainsi une grande hétérogénéité sauf pour les produits les plus réactifs où les plages de réoxydation se rejoignent les unes les autres. *Tout paraît donc se passer comme si la surface du fer se trouvait couverte d'une pellicule protectrice d'autant plus importante que la pression de réduction est plus élevée et que l'on peut supposer être de l'hydrogène. Les amorces de réoxydation ont lieu en quelques sites privilégiés de la surface que l'on peut assimiler aux lacunes de cette pellicule protectrice ; ces lacunes sont d'autant plus nombreuses que la pression de réduction est plus faible ; la chimisorption de l'oxygène en ces sites dégage de la chaleur qui échauffe la poudre facilitant ainsi la progression de la réoxydation tant par l'accélération de la vitesse de réaction que par la destruction éventuelle du film protecteur.*

Chapitre III

ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ A L'EAU

A) Introduction et historique

La grande réactivité des poudres de fer préparées par réduction d'oxydes ferriques à basse température et sous faible pression d'hydrogène se manifeste également lorsque le métal est mis au contact de l'eau en l'absence d'oxygène (22). Cette réaction, signalée par TROOST et HAUTEFEUILLE (3) et par JOB et REICH (23), pour le fer pyrophorique préparé par voie thermique, et par DUGLEUX et Mme DOMINE-BERGES (33) pour le fer pyrophorique obtenu par voie électrolytique, a été surtout envisagée dans les études sur la corrosion et a fait dans ce sens l'objet de nombreuses publications. Toutefois la plupart des auteurs n'ont étudié la réaction du fer sur l'eau en l'absence d'oxygène que pour établir les processus de corrosion qui se développent normalement en présence de l'air ambiant ou de solutions salines aérées et aboutissent à la formation de la rouille.

Les travaux de SHIPLEY et Mc HAFFIE (24), WHITMAN, RUSSEL et DAVIES (25) et MURATA (26) aboutissent à la conclusion que, lors de cette réaction, il se forme de l'hydroxyde ferreux; le pH de la solution varie jusqu'à atteindre une valeur de 9 à 9,6 selon les auteurs; à partir de ces données, ils calculent la solubilité de Fe $(OH)_2$; la détermination de cette solubilité a également servi de prétexte à l'étude de la réaction du fer sur l'eau en l'absence d'oxygène. Tel est l'objet du travail de RANDALL et FRANDSEN (27) qui calculent un pH final égal à 9,6, en désaccord avec les données expérimentales de BRITTON (28) qui donne un pH final de 7,8 seulement.

SCHIKORR (29) le premier mentionne Fe_3O_4 comme produit final de la réaction. COREY et FINNEGAN (30) par des considérations thermodynamiques confirment la possibilité de formation de la magnétite dans ces conditions. GOULD et EVANS (31) pensent que de l'acier placé dans l'eau bouillante se recouvre d'un film adhérent de $Fe(OH)_2$ qui se transforme " in situ " en une couche protectrice de Fe_3O_4 qui ralentit considérablement l'attaque ; en présence d'oxygène au contraire, le film de $Fe(OH)_2$ n'est pas adhérent au métal et favorise par les discontinuités ainsi créées le phénomène de corrosion.

Plus récemment LINNENBOOM (32) a étudié la réaction du fer pur sur l'eau à 25, 60 et 300°C en l'absence d'oxygène. A la température ambiante, il trouve $Fe(OH)_2$ comme produit principal de la réaction, rien ne laissant prévoir la présence de Fe_3O_4. La formation de magnétite a cependant lieu à 60 et 300°C mais suivant un mécanisme qui n'a pas été élucidé. Deux schémas restent donc envisagés :

$$\text{I} \begin{cases} Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2 \text{ (a)} & \Delta F^\circ_{298^\circ} = -2190 \text{ cal} \\ 3Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2 \text{ (b)} & \Delta F^\circ_{298^\circ} = -9070 \text{ cal} \end{cases}$$

$$\text{II} \quad 3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 \qquad \Delta F^\circ_{298^\circ} = -15640 \text{ cal}$$

BERTAUT (7) avait utilisé cette réaction pour tester la pyrophoricité des fers préparés par réduction à 320°C, nous l'avons reprise pour étudier les poudres de fer précédemment considérées.

Nous dirons tout d'abord quelques mots de l'appareillage utilisé et de la conduite d'une expérience. Nous étudierons la réactivité à l'eau en fonction de différents facteurs :

— température de préparation du fer ;

— pression de préparation du fer ;

— influence de l'oxyde d'origine (granulométrie, teneur en eau, Fe_2O_3 ou Fe_3O_4). Dans ce domaine, l'influence de l'anion du sel ferrique qui a servi à la préparation de l'oxyde permet d'envisager une hypothèse concernant le mécanisme possible de la réaction.

B) **Appareillage utilisé et conduite d'une expérience**

La réaction sur l'eau, observable dès la température ambiante avec les poudres de fer les plus réactives, est suivie par mesure de la pression p_{H_2} d'hydrogène dégagé en fonction du temps. Pratiquement les expériences sont effectuées à 80°C. On opère sur 1 g environ de fer réduit, que l'on conserve, transporte et manipule sous vide ou sous azote. La Figure 8 représente l'appareillage utilisé ; la poudre de fer est placée dans le ballon à long col terminé par un rodage ; ce ballon est immergé dans un thermostat à eau chauffé par une résistance électrique et dont la température est réglée au moyen du thermomètre à contact Th. Deux fenêtres permettent à volonté de surveiller l'évolution de la réaction. Un réfrigérant Rf, fixant la tension de vapeur d'eau dans l'appareil, est placé au-dessus du ballon ainsi qu'une réserve d'eau bidistillée et dégazée. Un manomètre à mercure M permet de suivre la pression dans l'appareil qui peut être mis en relation soit avec un groupe de pompage, soit avec le détendeur d'une bouteille d'azote grâce

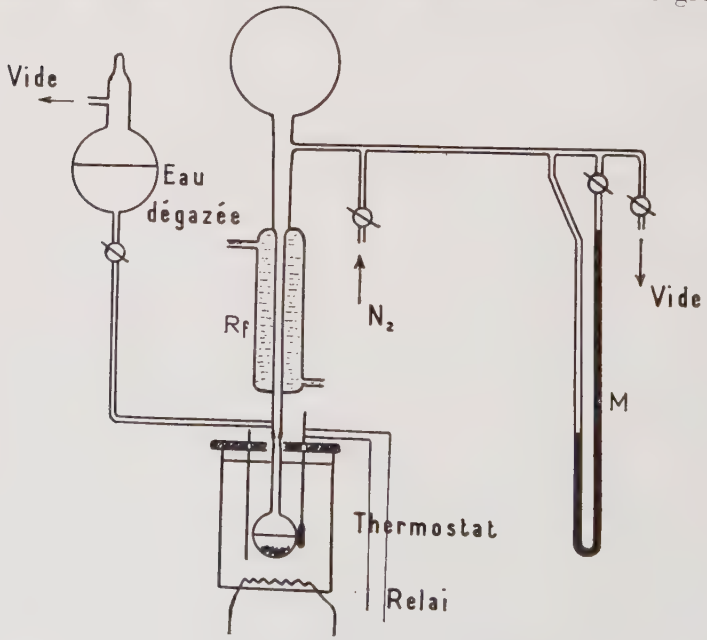


Fig. 8. — Appareil pour l'étude de la réaction sur l'eau.

à deux tubulures munies de rodages. Le volume total de l'appareil a été préalablement jaugé et trouvé égal à 1365 cm^3 sous vide.

La poudre de fer à étudier est pesée, mise sous vide et portée à 80°C ; l'appareil est alors rempli d'azote jusqu'à une pression de 400 mm environ et on introduit 25 cm^3 d'eau dans le ballon. Le cours de la réaction est ensuite suivi en traçant la courbe donnant la pression d'hydrogène dégagé (ramenée à 0°C et 1 gramme de fer pur) en fonction du temps.

Après une période d'initiation de la réaction plus ou moins marquée (elle disparaît totalement dans le cas des produits les plus réactifs), la pression d'hydrogène dégagé croît linéairement ; la courbe présente ensuite un semi-palier et la réaction devient extrêmement lente. Nous avons pris l'ordonnée du point de ce semi-palier après 24 heures de réaction comme mesure de la réactivité du fer ; exprimée par le poids d'oxygène recombiné à 1 gramme de fer pur, elle serait de 38,2% pour une réoxydation complète à l'état Fe_3O_4.

Les produits de réaction sont examinés aux rayons X à l'abri de l'air soit sous aiguille fine de silice scellée sous vide (cf. description de l'appareil à circulation), soit à l'état de boues conservées entre deux plaques de rhodialine, une étanchéité satisfaisante étant assurée par un ruban de scotch. Contrairement aux résidus de réoxydation par l'air, les produits de réaction sur l'eau présentent un aspect homogène ; tous les grains de la poudre semblent uniformément attaqués ; cependant un mince film blanc et translucide d'hydroxyde ferreux non adhérent à la poudre est généralement visible en fin de réaction.

Dans certains cas, l'étude des produits de réaction a été complétée par l'examen du diagramme de diffraction électronique et la mesure de la surface spécifique.

C) Etude de la réactivité a l'eau en fonction de la température de préparation

Nous avons effectué les essais sur des poudres de fer obtenues par réduction de l'oxyde ferrique Ox 06 à 300, 400, 500 et 600° C en courant d'hydrogène sous pression normale. Les temps de réduction sont respectivement de 50 heures à 300°, 13 heures à 400°, 9 heures à 500° et 3 heures à 600°. Dans tous les cas, la réduction totale a été réalisée.

Les courbes obtenues (Fig. 9) traduisent l'action sur l'eau des divers échantillons ; elles indiquent *pour des températures croissantes de préparation du fer :*

— *un étalement de la période d'induction ;*
— *une diminution de la vitesse de réaction ;*
— *un abaissement de l'ordonnée du semi-palier.*

Les réactivités sont respectivement de 30,7 % (300°), 27,2 % (400°), 17,6 % (500°) et 5,1 % (600°) ; les produits

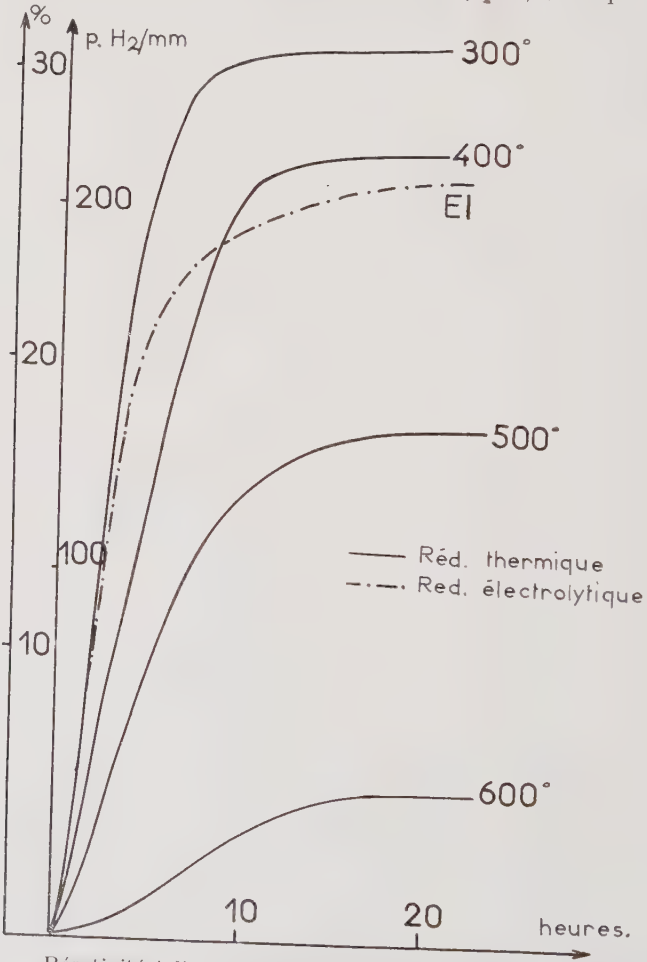


Fig. 9. — Réactivité à l'eau : influence de la température de préparation.

de la réaction, examinés aux rayons X, contiennent toujours du fer α et de la magnétite.

A titre de comparaison le fer électrolytique, préparé dans les conditions décrites par A. BOULLÉ, M. DOMINÉ-BERGÈS et P. DUGLEUX (33) à partir de l'oxyde Ox 06 bis (courbe El), a une réactivité de 26,3 % ; précisons qu'après réduction électrolytique, la poudre métallique contient seulement 85 % de fer libre, le reste étant constitué de magnétite non réduite ; les pressions d'hydrogène dégagé sont rapportées à 1 gramme de fer libre.

D) **Etude de la réactivité à l'eau en fonction de la pression de préparation**

Deux séries d'essais ont été effectués sur des poudres de fer préparées par réduction de l'oxyde Ox 08 à 300 et 400° C et sous diverses pressions dans l'appareil à circulation déjà décrit. On a utilisé également les fers préparés à 300 et 400° C à partir du même oxyde mais sous pression normale d'hydrogène dans l'appareil à réduction. Dans tous les cas la réduction complète a été réalisée.

Les courbes de la Fig. 10 (*a* : 300°, *b* : 400°) indiquent l'allure générale de la réaction sur l'eau des poudres de fer ainsi préparées ; elles mettent en évidence *une augmentation très notable de la réactivité et de la vitesse de réaction pour les fers obtenus sous faible pression.* Le tableau IV indique les réactivités obtenues en fonction de la pression finale de réduction. Lorsque la pression varie de quelques mm à 760 mm, la diminution de réactivité n'est pas régulière ; si l'on porte sur un graphique pour chaque série d'essais la réactivité en fonction de cette pression finale de réduction (Fig. 11), on obtient une courbe d'allure hyperbolique mais présentant, comme dans le cas de l'étude de la réactivité à l'air, une anomalie (cf. Fig. 7).

TABLEAU IV

300°				400°			
Essai	p_f mm	Réactivité %	Surface spéc. m^2/g	Essai	p_f mm	Réactivité %	Surface spéc. m^2/g
1	40	30,8	7,9	1	29	31,9	4,8
2	287	25,0	1,1	2	177	22,8	—
3	500	26,4	2,2	3	330	19,2	0,4
4	760	17,6	0,2	4	500	21,2	0,4
				5	760	13,9	0,1

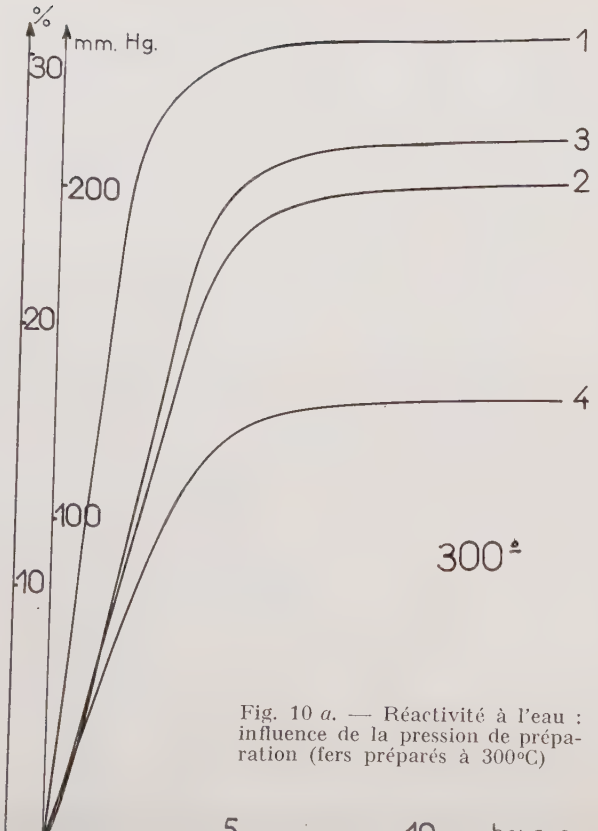


Fig. 10 *a*. — Réactivité à l'eau : influence de la pression de préparation (fers préparés à 300°C)

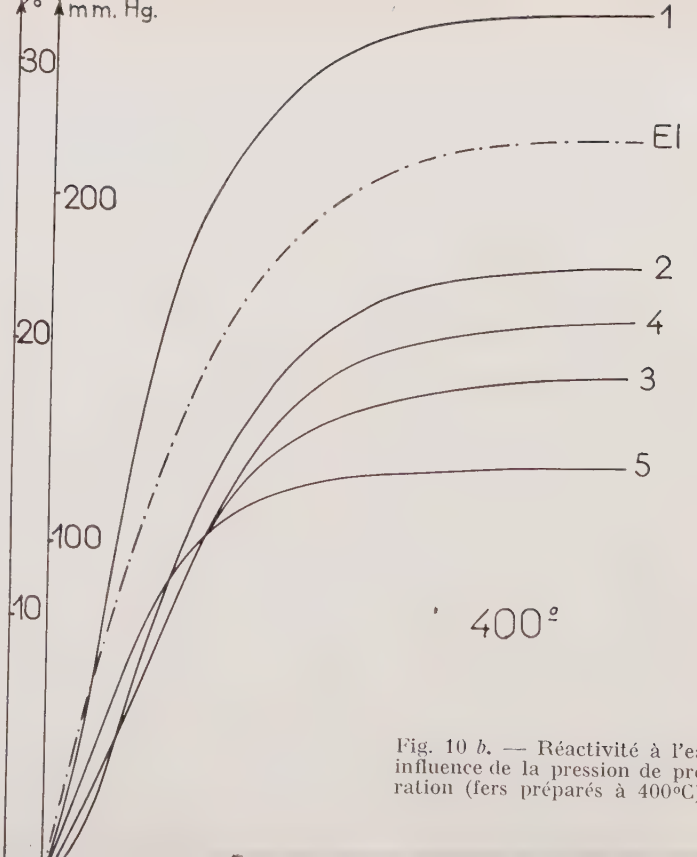


Fig. 10 *b*. — Réactivité à l'eau influence de la pression de préparation (fers préparés à 400°C):

Sur la Fig. 10 *b*, la courbe El est relative à un fer résultant de la réduction électrolytique d'une magnétite provenant elle-même du traitement de l'oxyde Ox 08 selon la méthode indiquée par CHAUDRON (12).

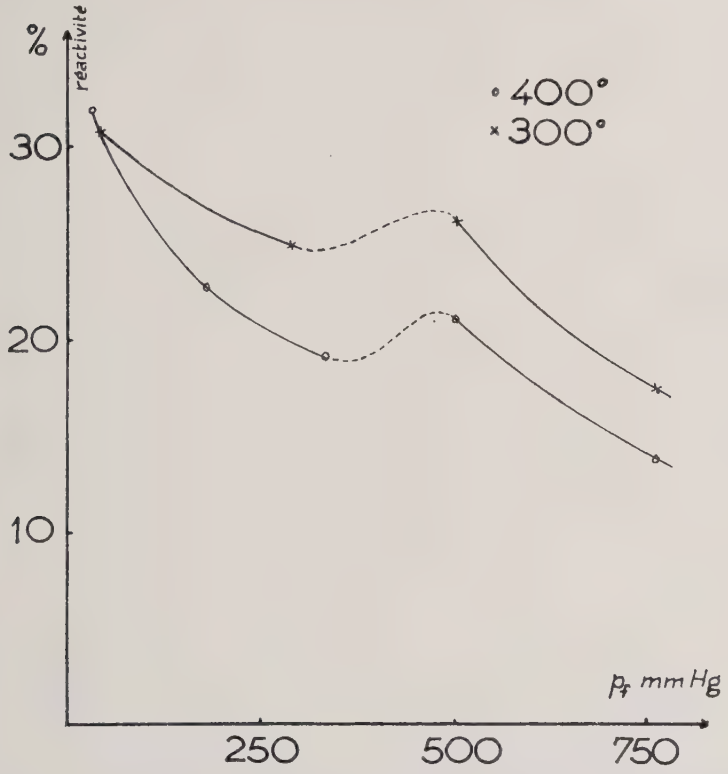


Fig. 11. — Variation de la réactivité à l'eau en fonction de la pression finale de réduction.

Dans tous ces essais, on a noté en fin de réaction la présence d'un film blanc et translucide, en suspension au-dessus de la phase solide. Ce film recueilli est essentiellement constitué de Fe $(OH)_2$ d'après son diagramme de diffraction électronique. Quant aux produits de réaction, l'examen de leurs diagrammes X a montré qu'ils contenaient du fer α et de la magnétite. Leur analyse réalisée en séparant le fer de ses oxydes par attaque à l'iode en

présence d'eau (méthode décrite en Annexe) a confirmé que la réaction conduisait à un mélange intime de fer et de magnétite dont la teneur en FeO est toujours un peu supérieure à la normale (de l'ordre de 32 % au lieu de 31,03 %).

On a mesuré la surface spécifique de différents produits de réaction par la méthode B.E.T. Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le tableau IV ; on voit que cette surface conserve une valeur importante pour les produits provenant de fers préparés sous faible pression d'hydrogène.

La comparaison des courbes des Fig. 9 et 10 ne doit pas être envisagée, les oxydes de départ diffèrant par leur mode de préparation et les conditions de leur réduction. Il apparaît toutefois en mettant en parallèle ces divers résultats qu'un métal est d'autant moins réactif qu'il provient d'un oxyde très réactif et facile à réduire. Sur la Fig. 12, on a reporté les courbes correspondant à des fers provenant de la réduction à 300 et 400°C dans des conditions identiques des oxydes Ox 06 et Ox 08. *Ce graphique illustre l'influence considérable de l'histoire antérieure de l'oxyde sur la réactivité d'un métal après réduction ;* nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

E) **Modification de la réaction à plus basse température**

Nous avons effectué des expériences de réaction sur l'eau à 60 et 43°C. On constate alors une diminution très nette de la vitesse mais le phénomène conserve son allure générale. Dans les essais faits à 43°, la période d'induction est considérablement étalée et l'augmentation de pression en fonction du temps ne devient linéaire qu'après 24 heures de marche.

La comparaison des vitesses de réaction mesurées sur la portion linéaire des courbes pour les trois températures utilisées permet d'évaluer l'énergie d'activation de la réaction du fer sur l'eau qui varie de 16 à 18 Kcal/mole selon les essais.

Dans tous les cas, les diagrammes X des produits de la réaction indiquent la présence de Fer α et de magnétite ; les raies de cette dernière sont d'autant plus larges que la réaction sur l'eau a été effectuée à plus bases température.

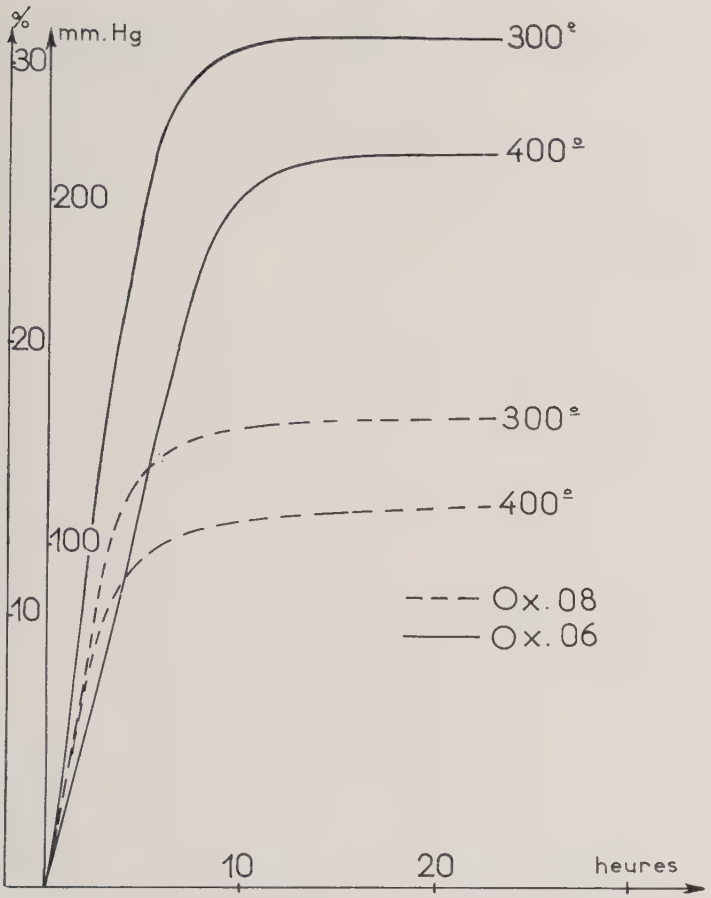


Fig. 12. — Réactivité à l'eau : influence du mode de préparation de l'oxyde de départ.

F) Influence de la nature et du traitement de l'oxyde d'origine

Dans cette série d'essais, nous avons examiné successivement les modifications de la réaction : 1° lorsque la poudre de fer était obtenue par réduction de magnétite au lieu d'oxyde ferrique ; 2° en fonction de la granulométrie et de la température de séchage de l'oxyde ferrique ; 3° en fonction de l'anion du sel ferrique qui a servi à la précipitation de l'oxyde.

1° *Nature de l'oxyde d'origine.* — Les poudres de fer ont été préparées à 300 et 500°C dans l'appareil à réduction à partir des oxydes Ox 06 et Ox 06 *bis* ; l'allure générale des courbes reste inchangée mais pour les fers obtenus à partir de la magnétite, on note que la période d'initiation est plus marquée et que leur réactivité est légèrement accrue : 32,2 % au lieu de 30,7 % pour le fer préparé à 300°C ; 20,1 % au lieu de 17,6 % pour le fer préparé à 500°C (Fig. 13).

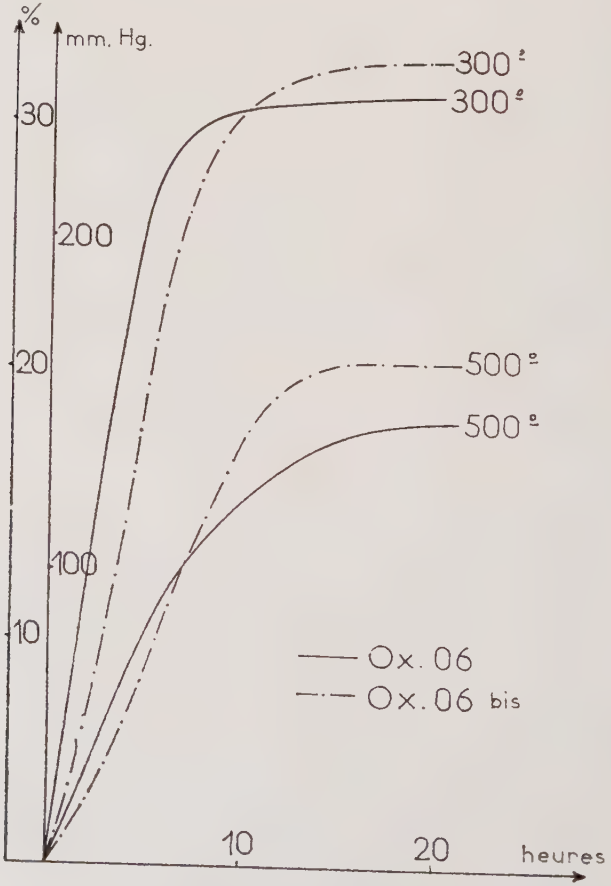


Fig. 13. — Réactivité à l'eau : influence de la nature de l'oxyde d'origine.

2° *Granulométrie et teneur en eau de l'oxyde ferrique.* — Les expériences ont été effectuées à partir de l'oxyde Ox 06 sur des fractions de granulométrie 100 — 400 et < 100. Les échantillons réduits dans des conditions identiques ont montré vis-à-vis de l'eau des réactivités de 24 % (100 — 400) et 27 % environ (< 100) ; la présence des particules les plus fines semble donc favoriser un léger accroissement de la réactivité du fer après réduction.

D'autre part, l'oxyde Ox 01 a été séché de diverses manières et chacune des fractions ainsi obtenues a été réduite dans l'hydrogène à 400°C sous pression normale dans l'appareil à réduction et soumise à l'action de l'eau à 80°C ; les fractions préparées étaient :

a) séchage à l'étuve à 80°C $H_2O = 11,7$ %

b) séchage sous air à 300°C $H_2O = 2,5$ %

c) séchage sous air à 700°C $H_2O = 0$ %

d) séchage sous vide en présence d'actigel à 20°C $H_2O = 16,9$ %

Toutes les courbes obtenues sont très voisines les unes des autres et les réactivités finales sont du même ordre; il faut simplement noter un léger accroissement de la durée de la période d'induction et une légère diminution de la réactivité lorsque la température de calcination de l'oxyde augmente. Il ne semble donc pas que la teneur en eau de l'oxyde d'origine ait une influence prépondérante sur la réactivité des poudres de fer après réduction, mais qu'il faille au contraire prêter attention aux conditions de précipitation de l'hydroxyde ferrique (cf. la différence entre les réactivités des fers préparés à partir de Ox 06 et Ox 08 par exemple).

3° *Anion d'origine* (34). — Cette influence, signalée par plusieurs auteurs (6, 35, 36), se manifeste déjà sur les réactivités de l'oxyde ferrique lui-même (37) et de la magnétite résultant de sa réduction partielle (15). Dans cette étude, on a utilisé les oxydes Ox 02, Ox 03, Ox 04 et Ox 05, préparés respectivement à partir de sulfate, de nitrate et de chlorure ferrique ; la granulométrie des échantillons est inférieure à 170 μ.

Les poudres de fer sont préparées par réduction complète à 400°C par l'hydrogène sous pression atmosphérique dans l'appareil à réduction. On opère sur 1 gramme envi-

ron de fer réduit, conservé et manipulé sous vide ou sous azote. L'examen des courbes $p_{H_2} = f(t)$ (Fig. 14) montre que :

1° La réactivité du fer, mesurée par l'ordonnée du semi-palier atteint après 24 heures de réaction, dépend de l'anion du sel ferrique utilisé pour la préparation de l'oxyde ; ce résultat rappelle celui obtenu lors de l'étude

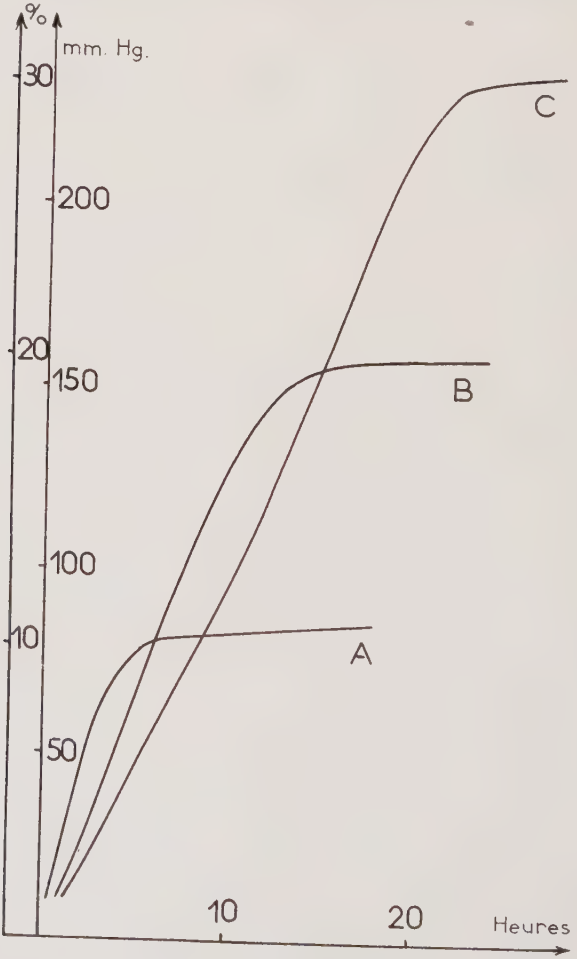


Fig. 14. — Réactivité à l'eau : influence de l'anion d'origine.

de la réactivité à l'air. Les réactivités trouvées sont 11,5 % (NO_3^-), 20,1 % (SO_4^{--}) et 30,4 % (Cl^-).

2° Les vitesses de réaction (moyenne sur les 4 premières heures de la réaction) se classent dans l'ordre inverse des réactivités : 20 mm/h (NO_3^-), 12 mm/h (SO_4^{--}) 8 mm/h (Cl^-) ; l'allure du début des courbes correspondant à Ox 02 et Ox 05 traduit l'accentuation de la période d'initiation de la réaction.

Après réaction de Fe (Ox 05), nous avons constaté la présence dans l'eau de réaction d'ions Cl^- alors que ceux-ci n'étaient pas décelés dans les eaux de lavage de l'hydroxyde ferrique initial, lequel retient néanmoins de faibles quantités d'ions Cl^- libérés lors de la réaction sur l'eau. Les ions (SO_4^{--}) et (NO_3^-) n'ont jamais été mis en évidence pour les fers provenant de Ox 02, Ox 03 et Ox 04 ; les anions sont probablement éliminés par réduction, soit au cours de la préparation du fer, soit au cours de sa réaction sur l'eau.

Le fort accroissement de réactivité des poudres de fer en présence des ions Cl^- est à rapprocher de la remarque déjà faite par GIRARD et CHAUDRON (38) dans une étude sur la constitution de la rouille ; ces auteurs avaient constaté que la présence de sels tels que NaCl ou NH_4Cl augmentaient considérablement la réactivité du fer sur l'eau, et ceci d'autant plus que la solution saline était plus concentrée.

L'examen des diagrammes X montre que la réaction fournit un mélange de Fer α et de Fe_3O_4 ; toutefois, dans le cas de Fe (Ox 05), on observe au début de la réaction la formation d'une quantité notable d'hydroxyde ferreux ; d'autre part, la reproductibilité des expériences, très satisfaisante dans le cas des fers préparés à partir de Ox 02, Ox 03 et Ox 04, est beaucoup moins bonne pour ceux préparés à partir de Ox 05 (variations de $\pm$ 2 % sur la réactivité mesurée par l'ordonnée du semi-palier). Ces faits nous ont conduit à étudier avec plus de précision la période initiale de la réaction.

G) **Etude de la période initiale de la réaction** (39)

Les mêmes oxydes que précédemment sont utilisés ; les poudres de fer résultent de la réduction complète de ces oxydes à 400°C par l'hydrogène sous pression atmos-

phérique pendant 9 heures. Nous les désignerons par Fe_A (NO_3^-), Fe_B (SO_4^{--}), et Fe_C (Cl^-), pour rappeler la nature du sel ferrique initial. La réaction sur l'eau est effectuée dans les conditions habituelles à 80°C. mais est interrompue lorsque la pression d'hydrogène dégagé atteint 40 mm de mercure environ. L'examen des courbes

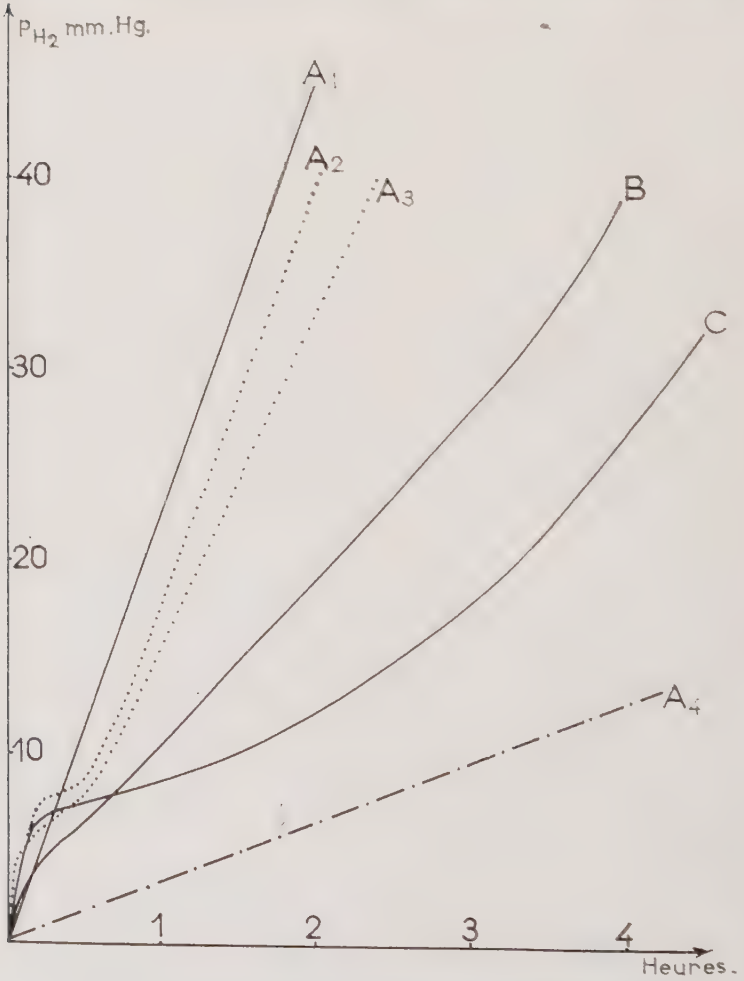


Fig. 15. — Réactivité à l'eau : influence de l'anion d'origine : période initiale de la réaction.

p_{H_2} = f (t) (Fig. 15) montre que la courbe (C) relative à Fe_C présente une inflexion très marquée durant la phase initiale de la réaction : cette inflexion est beaucoup moins nette sur la courbe (B) correspondant à Fe_B et n'apparaît pas sur la courbe (A) correspondant à Fe_A. Après réaction de FeC ainsi interrompue, on a pu mettre en évidence dans l'eau des ions Cl^- et les pH respectifs, en fin d'expérience, sont égaux à 6,5-7 (Cl^-), 8,5-9 (SO_4^{--}), et 9,5 (NO_3^-). Les raies du fer α et de Fe_3O_4 sont toujours visibles sur les diagrammes X des produits de réaction obtenus ; de plus les raies de Fe $(OH)_2$ apparaissent sur les diagrammes des produits de réaction de Fe_C et Fe_B.

Il semble donc qu'au début de la réaction la variation particulière de la pression d'hydrogène et la formation d'hydroxyde ferreux soient liées à une acidité plus grande du milieu (très nette en présence d'ions Cl^- apportés par le fer entrant en réaction).

Nous avons effectué deux essais de réaction sur l'eau à 43°C sur Fe_A et Fe_C ; les diagrammes X des produits solides obtenus après 15 jours de réaction indiquent dans le premier cas les raies de Fe α et de Fe_3O_4, dans le second essentiellement les raies de Fe α et de Fe $(OH)_2$ et quelques raies très faibles de Fe_3O_4 (Fig. 16 - Hors texte II). Précisons que dans ce cas le semi-palier n'est pas encore atteint.

Nous avons ensuite effectué des essais sur des fers provenant de la réduction de l'oxyde Ox 03 avec de l'eau légèrement acidifiée par HCl (courbe (A_3) ; pH initial pH_i = 2,5 environ) et par SO_4H_2 (courbe A_2) ; pH_i = 1,2). Dans les deux cas et au début de l'expérience, les courbes présentent l'inflexion signalée plus haut, cependant que l'on observe la formation de Fe $(OH)_2$. Après cette phase initiale, la réaction se poursuit avec une vitesse d'autant plus grande que le pH_i est plus basique. Quant aux pH atteints en fin de réaction (après 24 heures), ils sont égaux respectivement à 6,8 et 9,3. Les courbes p_{H_2} = f (t) (Fig. 17) se terminent par un semi-palier dont l'ordonnée est d'autant plus élevée que le pH_i est plus faible. Les réactivités mesurées par le pourcentage d'oxygène recombiné à 1 gramme de fer pur après 24 heures de réaction sont de 1,79 % (A_3) et 14,6 % (A_2) alors que dans les conditions habituelles la valeur est 11,5 % (A_1).

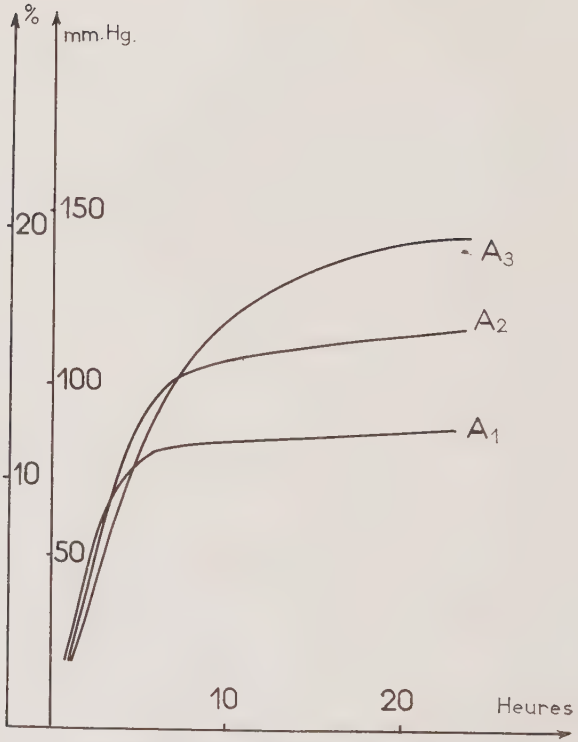


Fig. 17. — Réactivité à l'eau : influence du pH de l'eau d'attaque : A_1 : $pH_i = 9{,}0$ — A_2 : $pH_i = 4{,}2$ — A_3 : $pH_i = 2{,}5$.

D'une manière analogue, une expérience a été effectuée avec une solution diluée de potasse ($pH_i = 12$ environ) et du fer provenant de la réduction de Ox 03 (courbe A_4). La vitesse de la réaction est alors considérablement diminuée mais la courbe est régulière dès le début et l'hydroxyde ferreux n'est pas observé ; la réaction conduit à un mélange de fer α et de Fe_3O_4.

Notons que le pH de l'eau fraîchement bouillie dans un récipient en pyrex et dégazée sous vide, utilisée dans les conditions normales, est égal à 9 environ.

II) Hypothèse concernant le mécanisme possible de la réaction

Nous retiendrons donc des faits précédents : *a*) l'existence apparente d'un pH optimum de l'eau d'attaque (voisin de 9) pour lequel la vitesse de réaction est maxi-

mum et le produit final de la réaction est exclusivement Fe_3O_4 ; *b*) la formation transitoire d'hydroxyde ferreux dans la phase solide lorsque la réaction débute en milieu acide.

Une interprétation de ces phénomènes peut être tentée en se reportant au mécanisme envisagé par SCHIKORR (loc. cit.) pour la réaction du fer sur l'eau en l'absence d'oxygène et représenté par le système d'équations (1) à (5) que nous complétons par les équations de formation de $Fe(OH)_2$ (équations 1, 3, 4, 6).

$3\ Fe \longrightarrow 3\ Fe^{++} + 6e$ (1) $\qquad Fe \longrightarrow Fe^{++} + 2e$

$2\ Fe^{++} \longrightarrow 2\ Fe^{+++} + 2e$ (2)

$8\ H_2O \longrightarrow 8\ H^+ + 8OH^-$ (3) $\qquad 2H_2O \longrightarrow 2H^+ + 2OH^-$

$8\ H^+ \longrightarrow 4\ H_2 - 8e$ (4) $\qquad 2H^+ \longrightarrow H_2 - 2e$

$Fe^{++} + 2\ Fe^{+++} + 8OH^- \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$ (5)

(6) $Fe^{++} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

Dans tous les cas, l'attaque du fer par l'eau en l'absence d'oxygène débuterait par la réaction (1) ; la vitesse de la réaction durant la phase initiale apparaît donc très grande lorsque le milieu est légèrement acide. La réaction (5) conduisant à la formation de Fe_3O_4 et mettant en jeu un très grand nombre d'ions OH^- serait au contraire favorisée par un milieu basique. Les deux réactions contribuant à la réaction globale, il est normal d'observer l'existence d'un pH optimum pour lequel la vitesse de réaction est maximum (cas du fer provenant d'un nitrate et attaqué par de l'eau à $pH_i = 9$).

Lors d'une attaque initiale en milieu acide, l'afflux considérable d'ions Fe^{++}, créés par la réaction (1) et consommés lentement par la réaction (5) explique la précipitation de l'hydroxyde ferreux dont le produit de solubilité est atteint (réaction (6)), tout au moins au début de la réaction. Lorsque l'attaque acide ralentit (croissance rapide du pH) et qu'au contraire la réaction (5) s'accélère, la courbe traduisant l'ensemble des phénomènes présente une inflexion.

En milieu très basique au contraire, la réaction globale subit un ralentissement très net du fait de la faible vitesse de la réaction (1) et l'hydroxyde ferreux ne peut apparaître, les ions Fe^{++} se trouvant instantanément consommés par les réactions (2) et (5).

Dans les expériences (A_3) et (A_2), les modifications des propriétés de surface du métal et des conditions de formation de l'oxyde, dues à l'attaque acide initiale, peuvent être responsables de l'accroissement de la réactivité par rapport à un fer de même origine traité dans les conditions habituelles, mais cet accroissement n'est pas en rapport avec la quantité d'acide ajoutée. La possibilité de formation de sels basiques intermédiaires due à la présence d'ions Cl^- et SO_4^{--} et signalée par FEITKNECHT (40) et MAYNE (41) dans l'oxydation par l'air de $Fe(OH)_2$ peut aussi contribuer à cette augmentation de la réactivité ; ils seraient en effet responsables de nombreuses hétérogénéités de la surface qui empêcheraient les grains de métal de se recouvrir d'une couche protectrice adhérente de Fe_3O_4.

Il faut rapprocher de ces remarques le phénomène que nous avons observé à maintes reprises : les poudres de fer ayant subi un début de réoxydation avec léger échauffement (entrée d'air accidentelle dans les ballons durant le transport et formation locale de plages d'oxyde) voient leur réactivité à l'eau considérablement augmentée ; il semble que les plages d'oxyde ainsi formées constituent autant d'hétérogénéités supplémentaires de la surface et par suite diminuent la chance de former rapidement une pellicule d'oxyde adhérente.

Deuxième partie

ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES POUDRES DE FER

La grande réactivité chimique des poudres de fer préparées à basse température et sous faible pression par réduction des oxydes ferriques dans l'hydrogène semble nettement influencée par les propriétés de surface de la poudre ; aussi avons-nous été conduit à étudier l'activité catalytique des fers pyrophoriques. Nos recherches sont centrées sur deux réactions pour lesquelles le fer se montre un excellent catalyseur : la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone précédemment étudiée au Laboratoire par FLEUREAU (42) et la synthèse de l'ammoniac.

Chapitre I

RÉACTION DE DÉCOMPOSITION DE L'OXYDE DE CARBONE

A) Aperçu historique

La réaction de décomposition catalytique de l'oxyde de carbone : ($2\ CO \rightarrow CO_2 + C$) est connue sous le nom de réaction de BELL (43) ou de réaction de BOUDOUARD (44) qui a étudié l'équilibre correspondant ; son importance industrielle apparaît tant dans les opérations sidérurgiques que dans les synthèses organiques basées sur l'emploi des mélanges $CO - H_2$ et des catalyseurs à base de fer, nickel, ou cobalt. Aussi de nombreuses recherches ont-elles été effectuées sur cette réaction, le plus souvent en liaison très étroite avec les problèmes qui se posent lors des réalisations industrielles. La plupart des auteurs utilisent d'ailleurs les catalyseurs traditionnels (fer sur support d'alumine, de silice, de thorine, etc.) ainsi que des mélanges $CO - H_2$ pour mener leur étude et ils s'intéressent aux incidences de la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone sur la synthèse Fischer-Tropsch. Mais l'étude de la réaction elle-même est susceptible d'apporter des renseignements sur le vaste problème de la catalyse hétérogène.

Auparavant signalons que la formation, dans le domaine de température situé entre 150 et 500°C, des carbures de fer, a fait l'objet de nombreuses études systématiques dont nous allons exposer brièvement les principaux résultats.

L'action de l'oxyde de carbone sur le fer commence dès 150°C par formation d'un carbure de structure hexagonale compacte et de formule Fe_2C comme l'a confirmé EMETT (45) ; on le désigne généralement par ε. Un second carbure de formule approximative Fe_3C prend

naissance entre 200 et 450°C environ ; connu sous le nom de carbure de HÄGG (46) et désigné par la lettre χ, il a été étudié plus spécialement par BAHR et JESSEN (47) qui l'ont préparé à peu près pur par action de l'oxyde de carbone sur le métal vers 225°C. Un troisième carbure, beaucoup mieux connu, la cémentite Fe_3C, désignée par la lettre θ se forme au-delà de 400°C et a une structure orthorhombique qui a été bien étudiée par JACK (48) et HENDRICKS (49).

L'évolution thermique et les propriétés de ces trois carbures, dont l'existence est maintenant généralement admise, ont fait l'objet des recherches de COHN et HOFER en 1953 (50), et plus récemment, de celles de TRILLAT, TERTIAN et BONNET-GROS (51) et de NAGAKURA (52) qui ont utilisé la diffraction électronique avec enregistrement continu. Le schéma suivant est retenu :

$$\underset{\text{hexagonal compact}}{\varepsilon} \xrightarrow{380\text{-}400^\circ} \chi \xrightarrow{550^\circ} \underset{\text{orthorhombique}}{\theta}$$

Quant à la décomposition catalytique elle-même, les auteurs s'accordent à reconnaître qu'elle débute à température assez basse, au moins lorsqu'on utilise de l'oxyde de carbone pur (dès 300°C) ; elle se confond alors avec la réaction de carburation et l'on conçoit la difficulté d'isoler les carbures du carbone libre qui se dépose simultanément. Aussi n'a-t-on pu jusqu'à présent déterminer le mécanisme exact de la catalyse et la phase qui joue réellement le rôle de catalyseur. BAUKLOH (53) et CHATTERJEE (54) pensent que seul le fer-métal est actif dans la réaction ; ce second auteur, après avoir isolé du carbure Fe_3C constate qu'il ne catalyse pas la décomposition, même vers 550°C. DAVIES, SLAWSON et RIGBY (55) ainsi que TUTIYA (56) insistent sur le rôle possible du carbure Fe_2C. TAYLOR (57), étudiant la catalyse directement sur les oxydes de fer et non sur le métal lui-même, localise les centres actifs au voisinage de l'interface fer-oxydes de fer, là où les atomes de fer, plus espacés, permettent une pénétration plus aisée du carbone ; cet auteur met ainsi l'accent sur l'importance qu'il faut accorder à l'histoire de l'oxyde utilisé comme catalyseur ; il note une diminution de l'activité catalytique au fur et à mesure de la transformation du fer en cémentite.

En 1954, KEHRER et LEIDHEISER (58) réalisant la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone sur des monocristaux de fer polis électrolytiquement, montrent qu'elle a lieu sur les surfaces cristallines d'indices élevés telles que (321) (432) (431) et ensuite seulement sur les autres faces ; ils étendent cette remarque aux métaux cubiques à faces centrées.

En 1959, WALKER, RAKZAWSKI et IMPERIAL (59), étudiant la formation de carbone à partir des mélanges $CO-H_2$ constatent qu'une carburation préliminaire du catalyseur vers 360°C augmente la vitesse de décomposition de l'oxyde de carbone à 576°C, mais la transformation progressive du fer en Fe_3C semble par la suite causer le vieillissement du catalyseur ; devenu inactif, il peut être réactivé par réduction de la phase Fe_3C en Fer α par l'hydrogène à 416°C. Ces auteurs, comme OLMER (17), émettent l'hypothèse d'un mécanisme préalable d'adsorption de l'oxyde de carbone au début de la catalyse, et confirment que la décomposition cesse lorsque cesse l'adsorption ; toute la surface du catalyseur est recouverte de Fe_3C sur lequel l'oxyde de carbone ne s'adsorbe pas comme l'a montré EMETT (45).

Récemment BASHKIROV et ses collaborateurs (60) (61) ont étudié la cinétique de la décomposition sur les catalyseurs industriels, et montré que la vitesse de réaction aux basses températures (240-370°C) passe par un maximum au début de l'opération et se fixe ensuite à une valeur pratiquement constante dans le temps ; ils lient l'existence de ce maximum, déjà observé par BAHR et JESSEN (loc. cit.) puis par BAUKLOH (loc. cit.), au phénomène de carburation du fer et concluent à la possibilité que les centres actifs se développent à la limite des phases fer et Fe_2C : la vitesse de la réaction croît tout d'abord avec l'extension de cette limite de phases lors de la formation des premiers noyaux de carbure puis diminue lorsque la présence du carbure devient prépondérante et que les noyaux initiaux commencent à fusionner.

Aux températures supérieures à 370°C, ces auteurs constatent qu'après une période initiale identique à celle décrite ci-dessus, la réaction prend un caractère autocatalytique ; ils expliquent ce fait par la diffusion des atomes de carbone dans le réseau du fer, déjà mentionnée

par BAUKLOH et HIEBER (loc. cit.) et par FLEUREAU (42) et DAVID (19). Le carbone fait ainsi éclater les grains du catalyseur qui se dilue dans la masse formée.

Enfin, ils mettent en évidence le ralentissement de la décomposition par le gaz carbonique, effet dû d'après eux, non à l'oxydation du catalyseur (négligeable dans le domaine de températures où ils opèrent) mais à l'adsorption de ce gaz sur les centres actifs.

Dans un travail également récent, SCHENCK et MASCHLANKA (62) aboutissent à des résultats voisins : le fer pur ne catalyse pas la réaction de décomposition, mais celle-ci a lieu lorsqu'une partie du métal a subi un début de transformation du fait de l'oxyde de carbone.

Dans nos recherches, nous avons mis l'oxyde de carbone pur en présence du fer-métal sans addition d'aucun support ni promoteur. Nous exposerons les résultats de notre étude selon le plan suivant :

1° Généralités sur l'appareillage et la méthode expérimentale utilisés ;

2° Résultats obtenus au cours de chauffages selon une loi linéaire sur des poudres de fer préparées à diverses températures et sous diverses pressions ;

3° Résultats obtenus au cours de chauffages isothermes à diverses températures ;

4° Influence de la carburation sur le déroulement de la catalyse ;

5° Etude de quelques modifications physiques des produits obtenus au cours de la décomposition.

B) **Appareillage et généralités**

L'étude de la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone a été faite dans l'appareil à circulation déjà décrit (Fig. 5) ; toutefois, pour pouvoir effectuer sur les produits pyrophoriques les mesures de surface spécifique, une modification a été apportée à l'appareillage : on a substitué au tube laboratoire une ampoule à deux tubulures (Fig. 18) adaptable par l'un de ses rodages sur l'appareil à mesure de surface. D'autre part, le ballon absorbeur B_a a été rempli d'ascarite qui retient le gaz carbonique formé par la réaction.

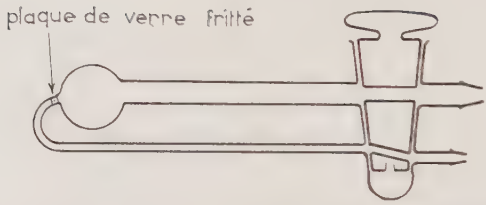


Fig. 18. — Ampoule pour la mesure des surfaces spécifiques.

Préparation et purification de l'oxyde de carbone : l'oxyde de carbone est préparé par décomposition d'acide formique coulant goutte à goutte dans de l'acide sulfurique concentré chauffé à 65-70° C ; dans ces conditions, il se forme essentiellement de l'oxyde de carbone et de l'eau selon la réaction

$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$$

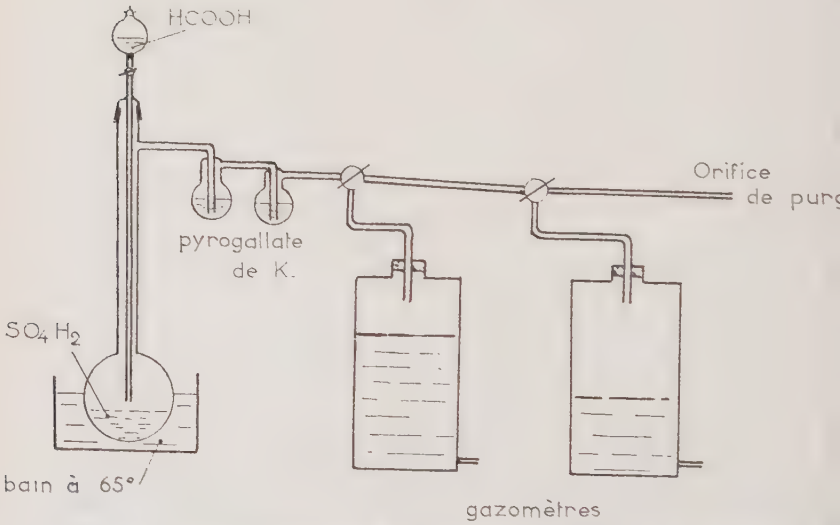


Fig. 19. - Appareillage pour la préparation de l'oxyde de carbone.

Après un balayage prolongé de l'appareillage (Fig. 19), l'oxyde de carbone ainsi obtenu est purifié par passage à travers deux barboteurs à pyrogallate de potassium et conservé dans des gazomètres de 10 litres sur eau légèrement alcalinisée par de la potasse (1 % environ). Au

moment de l'emploi, l'oxyde de carbone sortant du gazomètre est à nouveau purifié par passage à travers un barboteur à pyrogallate de potassium, un barboteur à acide sulfurique concentré et un tube desséchant à perchlorate de magnésium.

Mode d'étude : on trace les courbes donnant la pression dans l'appareil en fonction soit de la température, soit du temps. Connaissant le volume de l'appareillage (970 cm^3 avec le tube laboratoire, 750 cm^3 avec l'ampoule à deux tubulures), il est possible de faire pour chaque expérience le bilan comme précédemment indiqué. Après réaction, les produits non pyrophoriques sont conservés en flacon et soumis à l'analyse par les rayons X ; on mesure leur surface spécifique et, éventuellement, celle du carbone seul après séparation par lavage acide à chaud (HCl + NO_3H concentrés) : l'extraction complète du fer et des carbures est difficile et une attaque prolongée pendant plusieurs jours à l'eau régale donne un carbone ayant une teneur résiduelle en fer inférieure ou égale à 0,5 %. Les produits pyrophoriques sont manipulés et conservés à l'abri de l'air, soit en utilisant l'ampoule à deux tubulures, soit sous de fines aiguilles de silice pour obtenir les spectres X.

C) **Etude de la décomposition en chauffage selon une loi linéaire**

Cette étude a été faite, le four étant chauffé à 140°/h jusqu'à 800°C :

— sur des poudres de fer préparées sous pression d'hydrogène voisine de 700 mm à des températures échelonnées entre 300 et 620°C ;

sur des poudres de fer préparées à 300°C sous pression normale et sous basse pression d'hydrogène (p.i. = 700 ou 170 mm) ;

à titre de comparaison sur des poudres commerciales de fer ex-carbonyle.

On a d'autre part étudié les incidences sur la décomposition : 1° de la présence dans l'oxyde de carbone d'une certaine quantité d'hydrogène ; 2° de l'utilisation de la magnétite non réduite comme catalyseur, la comparaison étant faite avec du fer préparé à 300°C sous pression normale.

Dans toutes ces expériences on a utilisé le même poids de catalyseur préparé à partir de l'oxyde 0x.09 (cf. tableau I), soit environ 300 mg de fer métal. Les poudres de fer ex-carbonyle sont de provenance américaine ou allemande et constituées de grains en majorité inférieure à 10 μ ; elles titrent 99,99 % de fer.

1° *Etude en fonction de la température de réduction*

Des réductions ont été effectuées à 300, 400, 500 et 620°C, la pression d'hydrogène variant de $p_i = 700$ mm à $p_f = 580$ mm, le four étant préchauffé à la température désirée avant d'être mis en place.

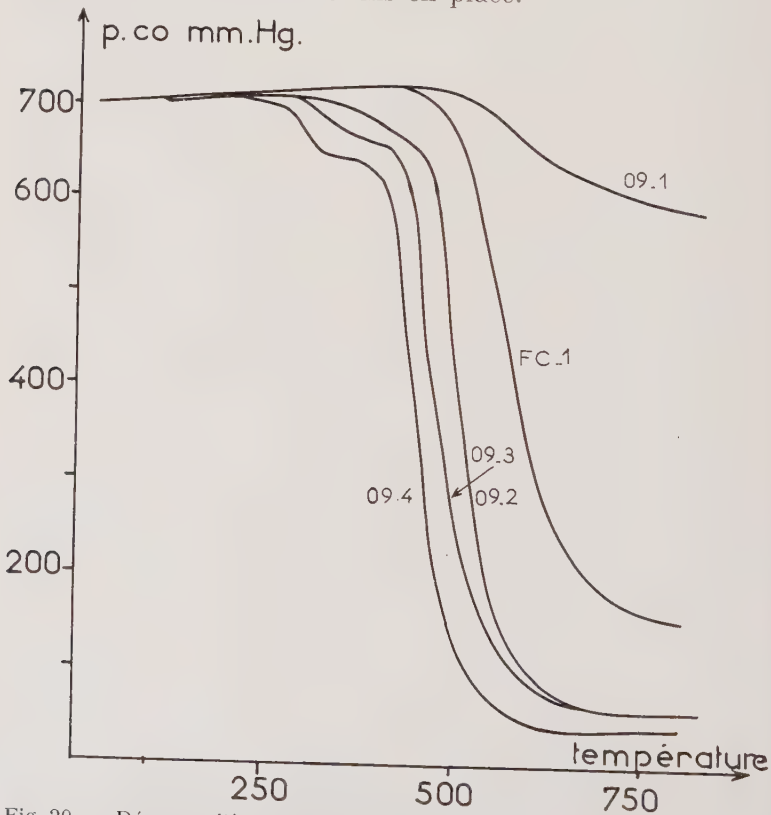


Fig. 20. — Décomposition catalytique de CO : chauffage à 140°/h ; influence de la température de réduction du fer
09-4 : 300° ; 09-3 : 400° ; 09-2 : 500° ; 09-1 : 600° ;
FCl : fer ex-carbonyle.

Les courbes p = f (t) représentées sur la Fig. 20 montrent que la *décomposition de l'oxyde de carbone est d'autant plus rapide que le catalyseur a été préparé à plus basse température* comme l'avait déjà mentionné FLEUREAU (42). Le chauffage à 140°/h fait en outre apparaître :

— vers 100°C, sur la courbe 09-4, une réaction de faible amplitude avec les catalyseurs les plus actifs : il s'agit peut-être de la formation de fer carbonyle ; sa présence n'a toutefois jamais pu être mise en évidence ;

— de 250 à 475°C selon les catalyseurs (courbes 09-2, 09-3 et 09-4), une réaction d'amplitude d'autant plus grande que le métal a été préparé à plus basse température et qui correspond à la carburation du fer à l'état Fe_2C χ ;

la décomposition catalytique proprement dite commence dès 360° pour le fer le plus réactif (courbe 09-4), seulement vers 480° pour le fer non pyrophorique obtenu par réduction à 620°. Le maximum de vitesse se situe entre 450 et 600° selon les catalyseurs. La vitesse diminue ensuite considérablement et s'annule même lorsque la pression de l'oxyde de carbone dans l'appareil est devenue inférieure à 100 mm de mercure. Quelques expériences poursuivies jusqu'à 1 000° ne nous ont jamais permis de mettre en évidence une reprise de la décomposition après 850° comme cela a été signalé.

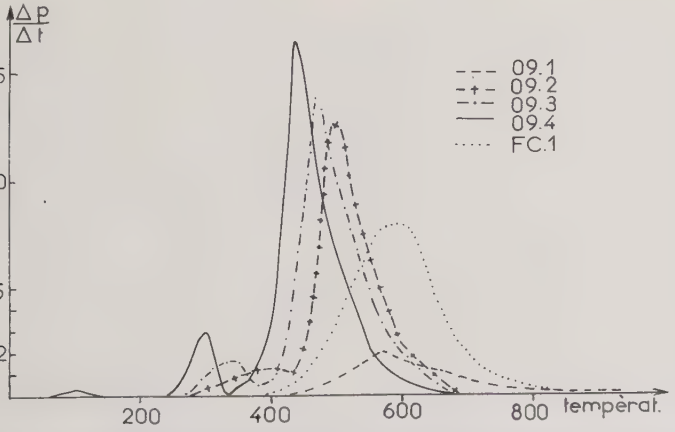


Fig. 21. — Vitesse apparente de la réaction de décomposition de CO en fonction de la température (courbes de la Fig. 20)

La Figure 21 représente les courbes donnant pour chaque expérience la vitesse apparente de la réaction, $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ en fonction de la température θ. Cette courbe est tracée en mesurant sur la courbe $p = f(\theta)$ (fig. 20) les valeurs de Δp pour des intervalles successifs $\Delta\theta = 24^\circ$ soit $\Delta t = 10$ mn. Sur ces courbes apparaissent les maximums de vitesse correspondant aux trois réactions successives ainsi que leur variation d'amplitude et le décalage de la température à laquelle ils se situent selon la température d'obtention du catalyseur.

Le fer ex-carbonyle (courbe FCl) occupe une position intermédiaire entre les poudres pyrophoriques préparées à 500° et les poudres non pyrophoriques préparées au-dessus de 600° ; son activité catalytique notable peut être attribuée à sa très fine granulométrie, mais la courbe FCl ne présente pas d'accident correspondant à la réaction de carburation.

Les produits résultant de ces expériences ont été systématiquement examinés aux rayons X; les diagrammes indiquent la présence de Fer α, de cémentite Fe_3C et de carbone mal cristallisé : une large bande diffuse correspond à l'équidistance (002) du graphite mais est la seule visible (Fig. 22. Hors-Texte III).

A la suite de ces résultats, nous avons choisi de préparer les catalyseurs à 300° pour nos expériences ultérieures; en effet les trois réactions successives se séparent nettement dans ce cas et leur intensité est maximum. Notons que l'on peut abaisser la température de réduction de l'oxyde Ox 09 à 275°C mais le ralentissement considérable de la réaction de réduction n'est pas compensé par un gain appréciable sur l'activité du catalyseur.

2° *Etude en fonction de la pression de préparation*

Les catalyseurs ont donc été préparés par réduction complète par l'hydrogène à 300° de Ox.09, les pressions initiales étant soit de 700 mm (catalyseur PN) soit de 170 mm (catalyseur BP). Le poids de catalyseur mis en jeu était toujours de 300 mg de fer-métal.

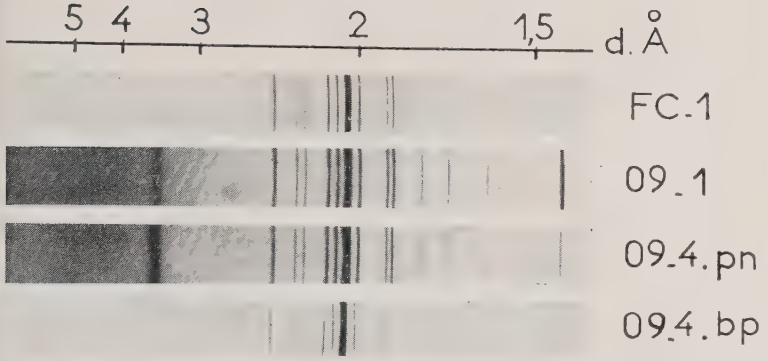


Fig. 22. — Diagrammes de rayons X des produits résultant de la décomposition de CO en présence de fer.

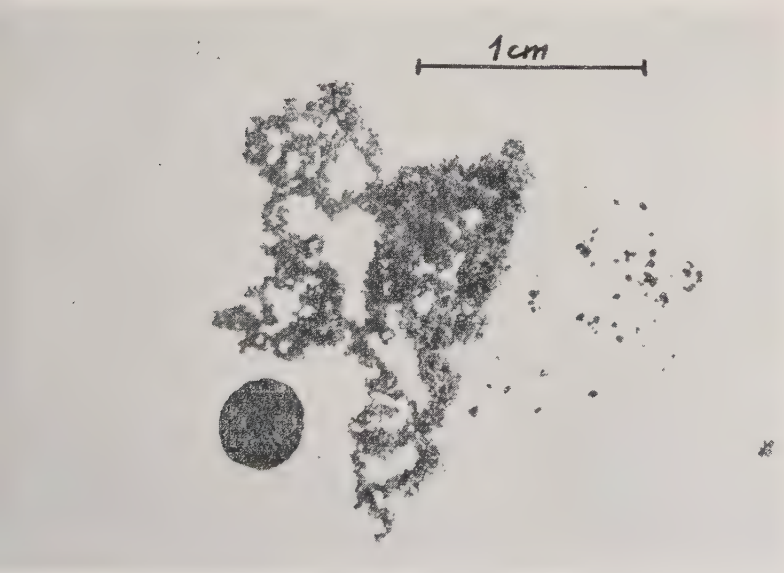


Fig. 35. — Eponge de fer après traitement par CO_2 à 1000° (le grain noir correspond à une fraction non traitée ; masse initiale de fer : 18 mg).

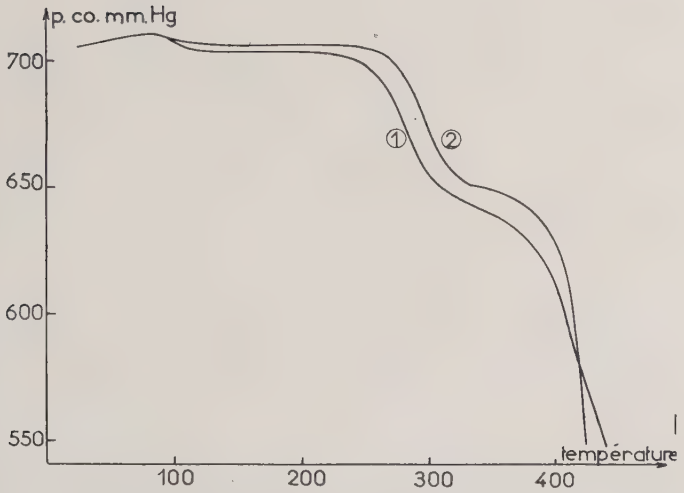


Fig. 23. — Décomposition catalytique de CO : chauffage à 140°/h ; influence de la pression de réduction 1. b.p. ; 2. p.n.

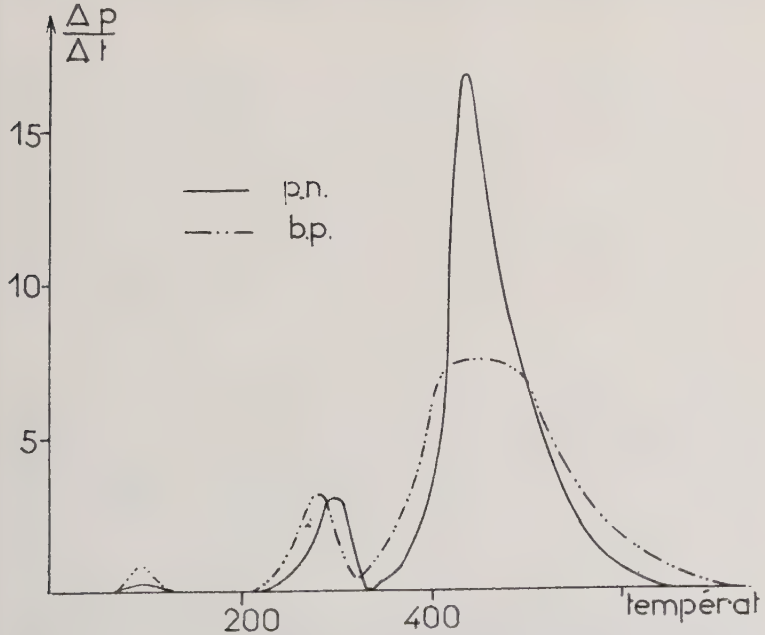


Fig. 24. — Vitesse apparente de la réaction de décomposition de CO en fonction de la température (courbes de la Fig. 23).

Les courbes de décomposition catalytique, dont la Figure 23 ne représente que la partie initiale, indiquent pour les fers BP :

— une légère accentuation des accidents marquant les réactions à 100° et vers 250°;

— un faible décalage (15 à 20°) vers les basses températures du début de la réaction de carburation et un déplacement corrélatif du maximum correspondant sur la courbe des vitesses (Fig. 24);

— un ralentissement considérable de la décomposition catalytique qui débute à la même température et un abaissement important du maximum de la courbe des vitesses correspondant à cette réaction, ainsi qu'un étalement de ce maximum vers les hautes températures.

Les diagrammes X des produits résultant de ces expériences sont semblables et contiennent les raies du fer α, de Fe_3C et la première raie du graphite, large et diffuse (Fig. 22, 09-4 PN et 09-4 BP).

***

Ces résultats font apparaître que *l'activité catalytique des poudres de fer lors de la décomposition de l'oxyde de carbone dépend beaucoup de la température de préparation du catalyseur mais assez peu de la pression d'hydrogène à laquelle il a été obtenu. Toutefois les réactions secondaires (formation éventuelle de fer carbonyle et carburation) viennent perturber les conditions de la réaction catalytique et lorsque celle-ci débute le métal a été profondément modifié par la carburation ; de plus la transformation du carbure de HÄGG en cémentite se superpose à la décomposition catalytique.*

Si au lieu d'effectuer la décomposition sur du fer pur, on utilise directement la magnétite comme catalyseur (Fe_3O_4 préparé par exemple par traitement dans un mélange H_2-H_2O de l'oxyde Ox-09), la réaction de réduction vient s'ajouter aux réactions précédemment décrites sans que la réaction de carburation soit atténuée; la courbe $p = f(\theta)$ ne présente plus d'inflexion séparant les réactions de carburation et de décomposition catalytique mais un point anguleux très marqué aux alentours de 400°.

D'autre part la substitution à l'oxyde de carbone pur d'un mélange contenant 90 % de CO et 10 % de H_2 et

circulant sur du fer préparé à 300° (PN) fait disparaître le premier accident que nous avons supposé correspondre à la formation de fer carbonyle mais ne modifie en rien la suite de la courbe ; les diagrammes X des produits obtenus en fin d'expérience sont semblables à ceux précédemment décrits.

D) **Etude de la décomposition en chauffage isotherme**

Les expériences précédentes ont fait apparaître la succession de plusieurs réactions lors de l'action de l'oxyde de carbone sur les poudres de fer préparées par réduction à basse température. Afin de séparer ces différentes réactions et de mieux apprécier leur rôle relatif dans la catalyse proprement dite, nous avons procédé à des essais en chauffage isotherme, menés parallèlement sur des catalyseurs PN et BP (préparés par réduction de l'oxyde Ox.09 par l'hydrogène toujours à 300° dans les conditions déjà indiquées) ; réductions et décompositions ont été effectuées comme précédemment dans l'appareil à circulation AC 1 (Fig. 5).

Les courbes de la Fig. 24 donnant la vitesse de réaction apparente en fonction de la température nous ont conduit à choisir pour ces essais isothermes les températures de 300, 410 et 485°C de manière à couvrir le domaine des deux réactions principales apparues ; nous laisserons de côté la réaction qui se produit vers 100°, phénomène peu marqué et non justiciable d'une étude précise dans l'appareil à circulation.

1.-300°C

La pression initiale de CO dans l'appareil étant de 710 mm environ, le four préchauffé à 300° est engagé autour du tube laboratoire dans lequel se trouve la nacelle qui contient le catalyseur — 300 mg de fer métal —. Les courbes (Fig. 25) traduisant la variation de pression due à la réaction de carburation diffèrent peu qu'il s'agisse d'un fer BP ou d'un fer PN : la pression augmente tout d'abord du fait de la dilatation du gaz pendant la mise en température (quelques minutes) puis diminue rapidement dès que la réaction de carburation s'amorce ; après une heure environ, la courbe présente un semi-palier, la diminution de pression se poursuivant lentement et à peu près linéaire-

ment ; le semi-palier est atteint plus vite dans le cas d'un fer PN que dans le cas d'un fer BP, soit pour des teneurs respectives en carbone $\left(\frac{C}{Fe + C}\right)$ de 8,8 et 10,5 %. Après quatre heures de réaction, ces teneurs passent à 11,3 et 12,2 %. Le taux de carbone correspondant à Fe_2C est donc dépassé (9,7 %) et dès 300°, il se produit une très lente décomposition catalytique.

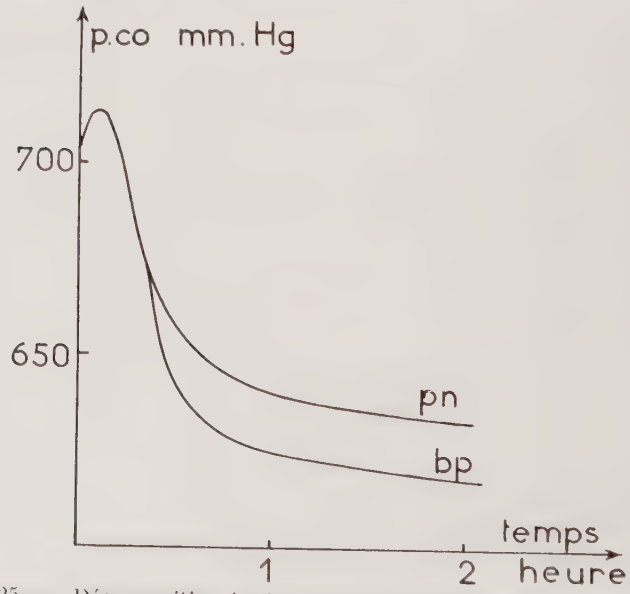


Fig. 25. — Décomposition isotherme de CO à 300° en présence de fers réduits à 300°.

L'examen des diagrammes X des produits de réaction montre que les deux types de catalyseur se transforment en $Fe_2C\chi$ au cours de ces essais (Fig. 26-*a*-Hors texte IV) ; les raies du fer α ne sont plus visibles.

Les fers BP se montrent plus actifs que les fers PN vis-à-vis de l'oxyde de carbone dans ce domaine de température, ce que l'on peut rapprocher des résultats obtenus dans l'étude de la réactivité à l'air ou à l'eau, mais les différences sont ici beaucoup moins nettes.

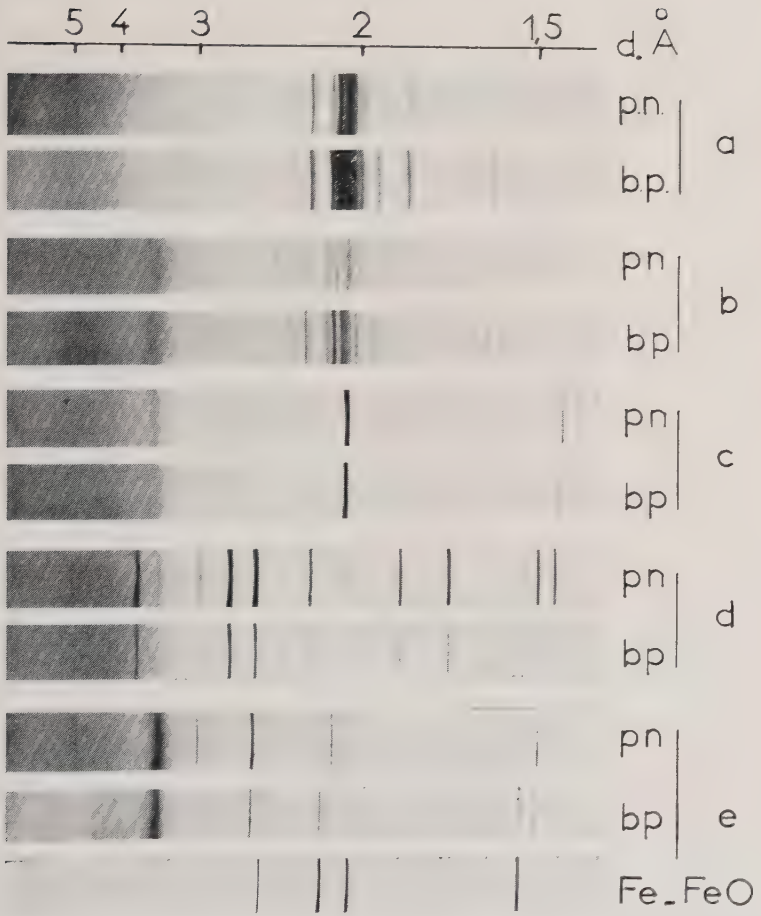


Fig. 26. Diagrammes de rayons X des produits résultant de la décomposition isotherme de CO en présence de fers réduits à 300° :

a) 300° ;
b) 410° ;
c) 410° après réduction par H_2 à 310° ;
d) 410° après réduction par H_2 à 515° ;
e) 485°.

2.-410°C

Comme précédemment la pression initiale de CO dans l'appareil est de 710 mm ; le four est préchauffé à 410°. Sur chaque catalyseur (PN ou BP) on effectue quatre cycles successifs, chaque cycle correspondant au temps nécessaire pour abaisser la pression de CO dans l'appareil jusque vers 50 mm, soit environ 5 heures. Chaque cycle terminé, le four est retiré et, après refroidissement du tube laboratoire, l'appareil est rechargé en CO jusqu'à la pression de 710 mm et le four est engagé de nouveau.

a) *Etude des courbes* $p = f(t)$

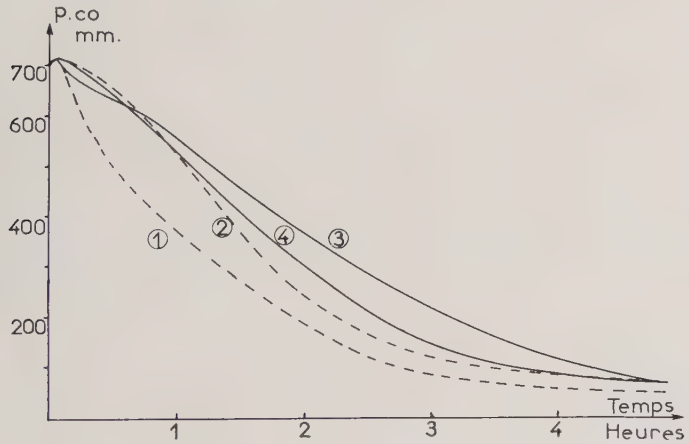


Fig. 27. — Décomposition isotherme de CO à 410° en présence de fers réduits à 300°.
1. fer b.p. 1er cycle ;
2. fer b.p. 4e cycle ;
3. fer p.n. 1er cycle ;
4. fer p.n. 4e cycle.

La Fig. 27 représente les courbes p = f(t) correspondant aux 1er et 4e cycles sur les catalyseurs PN et BP ; l'examen de ces courbes montre que :

1° la réaction de décomposition est plus rapide sur le catalyseur BP que sur le catalyseur PN ;

2° les courbes correspondant au premier cycle présentent une inflexion, très nette pour le catalyseur PN, moins nette en raison des grandes vitesses de réaction

pour le catalyseur BP. Durant ce premier cycle, le début de la décomposition est donc marqué par deux maximums de vitesse séparés par un ralentissement plus ou moins notable ; ce phénomène disparaît dès le second cycle. Nous retrouvons là des observations semblables à celles faites par BASHKIROV (60) et ses collaborateurs sur la cinétique de décomposition de l'oxyde de carbone sur des catalyseurs fondus à base de fer.

b) *Etude de la phase initiale de la décomposition*

Nous avons voulu vérifier si l'existence des deux maximums observés pouvait être attribuée à la superposition, durant la phase initiale de la réaction isotherme, des processus de carburation et de décomposition catalytique. Pour cela, nous avons réalisé des essais isothermes à 428°, le catalyseur BP ou PN étant au préalable chauffé sous vide jusqu'à atteindre cette température. On évite ainsi que le métal soit en présence d'une atmosphère de CO pendant la montée en température et nous verrons dans la troisième partie que ce traitement sous vide de quelques minutes a peu d'influence sur les dimensions de la surface spécifique du catalyseur. Après ce chauffage, l'oxyde de carbone, préalablement enfermé dans le ballon B de l'appareil à circulation (cf. Fig. 5) est mis brusquement en

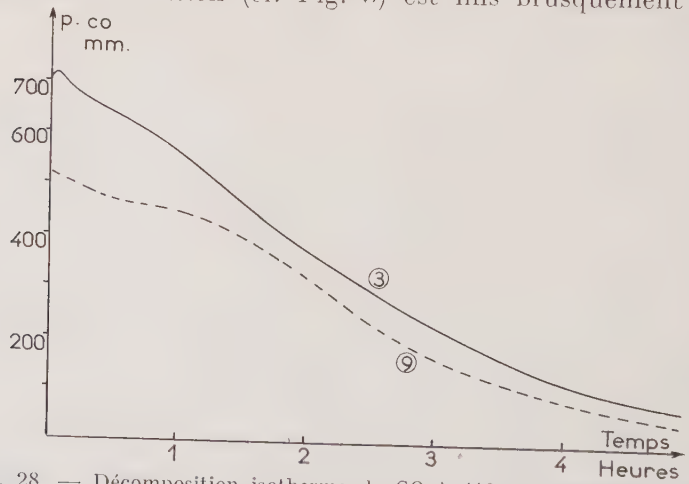


Fig. 28. — Décomposition isotherme de CO à 410° en présence de fers réduits à 300° (p.n.) : influence du mode de chauffage au début de la réaction.
3. montée en température en présence de CO ;
9. montée en température sous vide.

circulation par l'intermédiaire d'un jeu de robinets à deux voies. L'action de CO est ainsi réellement étudiée en chauffage isotherme. Dans ces conditions, la pression initiale de CO pour l'expérience n'est que de 520 mm et les courbes p = f(t) ne présentent plus la portion ascendante due à la dilatation des gaz lors de la montée en température.

La Fig. 28/9 représente une telle courbe, réalisée pour un catalyseur PN obtenu par réduction à 300° de Ox 09 ; elle présente une inflexion et un semi-palier beaucoup plus nets que la courbe analogue (Fig. 28/3) tracée avec un catalyseur PN identique pour lequel la montée en température a été effectuée en présence de CO. Cette expérience permet donc de mieux séparer les deux processus de carburation et de décomposition catalytique.

L'étude des diagrammes X des catalyseurs PN et BP, trempés après passage du premier maximum de vitesse, lorsque les courbes isothermes précédentes présentent un semi-palier, a montré que ce premier maximum correspondait bien à la réaction de carburation. La présence de Fe_3C a été mise en évidence dans les deux catalyseurs, avec toutefois subsistance des raies de Fe_2C plus marquées pour le catalyseur BP.

Les mêmes trempes, réalisées lors de nouvelles expériences à 410°C ont confirmé ces observations : transformation du catalyseur PN en Fe_3C avec traces de Fe_2C, et du catalyseur BP en Fe_2C. Ces résultats montrent que :

1° *dans un domaine de température où la décomposition catalytique devrait être prépondérante, celle-ci est nécessairement précédée de la réaction de carburation* ;

2° *il y a formation de carbure* Fe_2C, *lequel se transforme ensuite en* Fe_3C, *et ceci plus rapidement pour un fer* PN *que pour un fer* BP.

La vitesse de réaction apparente au cours des essais isothermes est donc la somme, durant la phase initiale, de deux vitesses distinctes (Fig. 29), l'une correspondant à la réaction de carburation (courbe A), l'autre au début de la réaction catalytique (courbe B) ; la courbe résultante (courbe C) présente bien deux maximums dans sa partie initiale ; la séparation de ces deux maximums (semi-palier) est d'autant plus nette que le démarrage de la

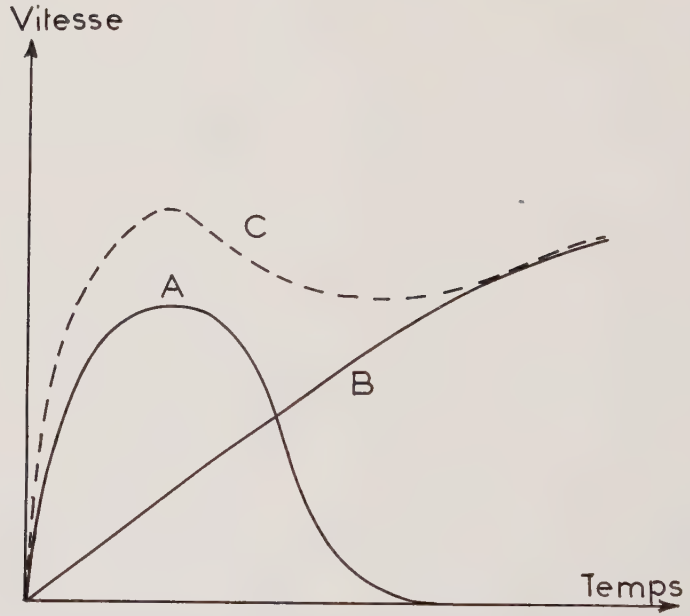


Fig. 29. — Vitesse de réaction de CO sur le fer : A. réaction de carburation B. réaction de décomposition catalytique ; C. réaction globale.

réaction de décomposition catalytique est plus lent. Il semble que ce soit le cas du catalyseur PN à 410° et des deux catalyseurs PN et BP à 428° ; dans ces trois cas, le carbure présent est Fe_3C et ceci confirme son rôle inhibiteur dans le processus catalytique, conformément aux expériences déjà décrites dans la littérature.

c) *Evolution des catalyseurs au cours des cycles successifs*

Compte-tenu des variations de pression, l'activité des catalyseurs semble aller croissant au cours des cycles successifs, ce que confirme l'analyse des vitesses de réaction apparentes. L'examen des diagrammes X des résidus solides obtenus après 4 cycles montre (Fig. 26-*b*-Hors-texte IV) :

1° que les catalyseurs PN se sont transformés en un mélange de Fe_3C et de carbone mal cristallisé (seule est visible la raie correspondant à l'équidistance (002) du graphite et elle est large et floue) ; il subsiste encore quelques raies très faibles de Fe_2C_χ ;

2° que les catalyseurs BP se sont transformés en un mélange de Fe_2C_χ et de carbone mal cristallisé avec apparition de quelques raies très faibles de cémentite.

Sur ces mêmes résidus solides des mesures de surface spécifique ont été effectuées (tableau V) ; ils ont été ensuite lavés à l'eau régale à chaud pendant trente heures et ainsi débarrassés de la majeure partie du fer qu'ils contenaient (< 0,5 % de fer après lavage) ; la surface spécifique des carbones obtenus est indiquée dans le tableau V.

TABLEAU V

Temp. °C	Catalys. (PN ou BP)	Diagr. X après 4 cycles	Surface spéc. m^2/g	d_{He}	Surface spéc. du carb. (lavé) m^2/g	Teneur en carb. après 4 cycles %
410	PN	C,Fe_3C, ($Fe_2C\chi$)	73	2,8	154	75,5
	BP	C,$Fe_2C\chi$, (Fe_3C)	100	1,6	204	75,0
485	PN	C,Fe_3O_4, (Fe_3C)	80	2,7	109	75,2
	BP	C,Fe_3O_4,FeO (Fe_3C)	100	3,1	142	76,2

Après quatre cycles successifs, on obtient dans la nacelle un résidu pulvérulent extrêmement divisé et dont le volume est considérable par rapport à celui du catalyseur mis en jeu ; ce gonflement progressif de la phase solide s'accompagne d'une véritable dilution du fer dans la masse de carbone formée ; tous les grains de l'amas résiduel sont attirables à l'aimant et contiennent donc un noyau de fer ou de carbure. Le pesée de ce résidu permet de vérifier l'accord avec le calcul du volume de CO décomposé.

Dans chaque cas, nous avons prélevé sur le résidu final 90 mg (correspondant à 20 mg de fer métal environ) et sur cette prise nous avons à nouveau effectué un cycle catalytique à 410° dans les mêmes conditions que précédemment. La quantité de catalyseur mise ainsi en jeu étant quinze fois moins élevée que dans le cas précédent, les vitesses de réaction sont plus petites mais leur rapport

aux vitesses durant le quatrième cycle est seulement de 1/10 et le gonflement observé du produit pendant ce cinquième cycle est encore plus important.

d) *Réduction par l'hydrogène des résidus obtenus*

La réduction par l'hydrogène des résidus obtenus après quatre cycles a été effectuée dans l'appareil à circulation. On distingue deux étapes :

1° une partie du carbone est combinée à l'hydrogène dès 310°, elle correspond à un rapport $\frac{\text{C réduit}}{\text{Fe} + \text{C réduit}} = 9\ \%$ environ (ce rapport serait de 9,6 % pour Fe_2C et 6,7 % pour Fe_3C). Les diagrammes X montrent que cette réduction fait disparaître les carbures de fer Fe_2C et Fe_3C ; seules sont alors visibles la raie floue du carbone et les raies du fer α, celle correspondant à l'équidistance (200) présentant une nette diminution d'intensité (Fig. 26-*c*-Hors-texte IV) ;

2° le reste de carbone se combine à l'hydrogène au delà de 450° par la réaction

$$C + 2H_2 \longrightarrow 2CH_4.$$

Afin de réaliser cette hydrogénation à une vitesse suffisante, nous opérons à 515°, mais, la réaction étant équilibrée pour une teneur en méthane voisine de 35 % et compte tenu du volume limité de l'appareil, il faut faire le vide et recharger en hydrogène plusieurs fois pour achever l'élimination du carbone. Cette réduction conduit à un résidu métallique très pyrophorique malgré la température déjà élevée, ce qui confirme la très grande division du fer ; les réactivités à l'air sont égales à 34,6 % pour le catalyseur PN et 38,8 % pour le catalyseur BP ; la réoxydation atteint le stade Fe_2O_3 et est marquée par une incandescence très vive ; la Figure 26-*d* (Hors-texte IV) représente les diagrammes X des produits de réoxydation.

3.-485°C

Comme précédemment la pression initiale de CO dans l'appareil est de 710 mm environ et le four, préchauffé à 485° est engagé. Sur chaque catalyseur on effectue quatre cycles successifs dans des conditions identiques à celles utilisées à 410°. Chaque cycle demande alors 4 heures.

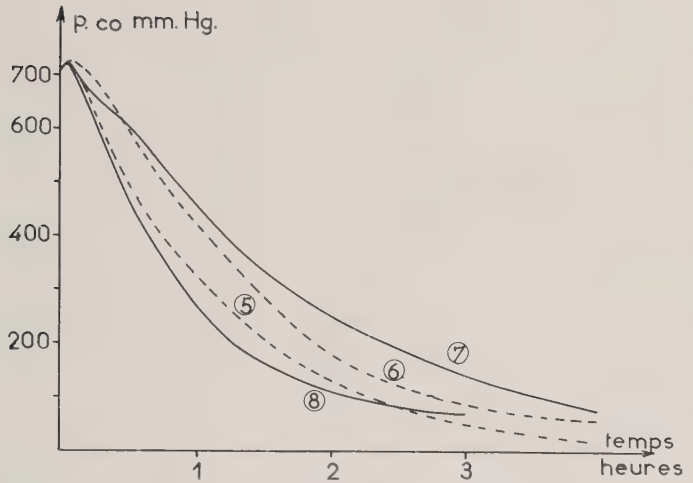


Fig. 30. — Décomposition isotherme de CO à 485° en présence de fers réduits à 300° :
5. fer b.p. 1er cycle ;
6. fer b.p. 4e cycle ;
7. fer p.n. 1er cycle ;
8. fer p.n. 4e cycle.

La Fig. 30 représente les courbes p = f(t) correspondant aux premier et quatrième cycle sur les catalyseurs PN et BP. Par rapport à la décomposition isotherme à 410°, on observe les différences suivantes :

1° L'inflexion sur la courbe de premier cycle du catalyseur BP n'est presque plus marquée ; une baisse d'activité de ce catalyseur est sensible dès le second cycle et va en s'accentuant par la suite tandis que l'activité du catalyseur PN commence par augmenter et semble seulement se stabiliser au quatrième cycle. L'analyse des vitesses de réaction confirme ces observations.

2° Les surfaces spécifiques des résidus obtenus après quatre cycles sont indiquées dans le tableau V ; on y a joint la surface des carbones obtenus après lavage de ces résidus à l'eau régale à chaud pendant trente heures, carbones qui contiennent encore de 0,1 à 0,3 % de fer.

3° Les diagrammes X des résidus solides révèlent la présence (Fig. 26-*e*-Hors-texte IV) de la cémentite, seul carbure encore stable à 485° compte tenu des conditions

d'obtention, du carbone mal cristallisé (raie 002 large et diffuse), mais de plus : pour le catalyseur PN de la magnétite Fe_3O_4

pour le catalyseur BP de la magnétite et de l'oxyde FeO. La présence de la magnétite alors que l'atmosphère gazeuse est réductrice (CO pur) peut s'expliquer par une lente diffusion du gaz carbonique formé dans la masse de carbone ; au voisinage des atomes de fer, la teneur en CO_2 est notable, surtout aux grandes vitesses de décomposition. La présence du FeO dans le cas des catalyseurs BP est plus surprenante étant donné que l'on se trouve très nettement en dehors de la zone de température où cet oxyde est stable. Il ne peut provenir que de la réoxydation du fer ; GULBRANSEN et RUKA (63) ont en effet démontré l'impossibilité thermodynamique de former FeO à partir du fer et de la magnétite en-dessous de 570°. Notons que MOSESMAN (64) a déjà observé l'apparition de FeO lors de l'oxydation de catalyseurs au fer à 343° par un mélange $H_2 — CO — CO_2$.

***

Les résultats précédents mettent en évidence l'activité plus grande dans la décomposition de l'oxyde de carbone des catalyseurs BP par rapport aux catalyseurs PN ; elle se manifeste par des vitesses de réaction supérieures et par la plus grande surface spécifique des carbones formés. Ces deux observations sont en faveur de l'hypothèse d'un plus grand nombre de centres actifs sur les catalyseurs BP ; ceux-ci se montrent également les plus réactifs dans les réactions secondaires (carburation et oxydation), ce qui peut expliquer à 485° *leur vieillissement plus rapide et à* 410° *la plus grande stabilité de la phase* Fe_2C_χ *en ce qui les concerne. La formation de FeO et de* Fe_3O_4 *en dehors des conditions de l'équilibre conduit à bien distinguer la réaction globale observée et suivie par la chute de pression dans l'appareil et le mécanisme réel des phénomènes au voisinage des centres actifs du catalyseur.* Nous avons alors essayé de préciser le rôle possible de la phase carbure dans la catalyse.

E) Influence de la carburation sur le déroulement de la catalyse

Les expériences de WALKER et de ses collaborateurs (59) relatives à l'influence d'une carburation préa-

lable des catalyseurs au fer sur la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone vers 600° sont peu nombreuses et ne mentionnent pas la formation possible de Fe_2C_χ lors de cette carburation. Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de cette influence avec les poudres de fer pyrophoriques BP ou PN qui, du fait de leur grande réactivité chimique, sont, nous l'avons vu, susceptibles d'une carburation plus complète que le fer ex-carbonyle utilisé par WALKER.

Dans les essais que nous allons décrire, les catalyseurs BP ou PN sont carburés au préalable à 290° pendant vingt heures ; on obtient alors un produit contenant de 12 % (PN) à 17 % (BP) de carbone et constitué essentiellement de Fe_2C_χ comme le montre l'examen des diagrammes X où seules les raies de ce carbure apparaissent. Après refroidissement, l'appareil est à nouveau rempli de CO jusqu'à une pression initiale de 710 mm environ et le four préchauffé à 410° est engagé ; la réaction isotherme est alors suivie comme précédemment.

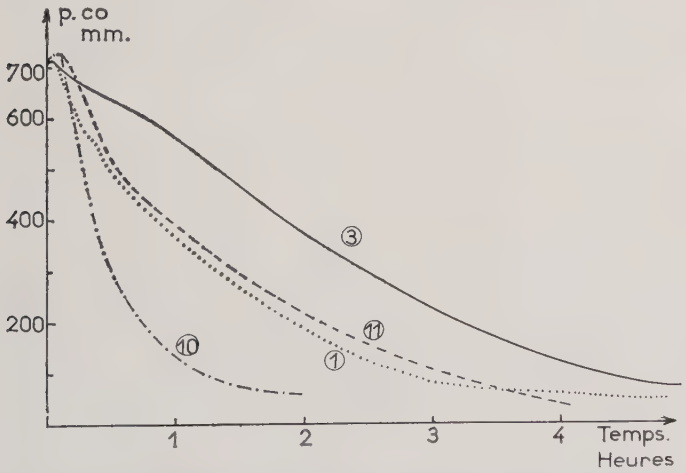


Fig. 31.— Influence d'une précarburation sur la décomposition isotherme de CO à 410° en présence de fers réduits à 300° : 1 et 3. fers b.p. et p.n. non carburés au préalable ; 10 et 11. fers b.p. et p.n. carburés au préalable.

Les courbes obtenues (Fig. 31, 10 et 11) montrent que la décomposition catalytique est alors beaucoup plus rapide qu'en présence de catalyseurs non prétraités

(courbes 1 et 3 de la figure) surtout durant la première heure. Au cours de la décomposition une évolution de la phase carbure a lieu ; le carbure Fe_2C_χ se transforme progressivement en cémentite ; cette transformation est mise en évidence par l'examen des diagrammes X des résidus à la fin de chaque cycle de décomposition catalytique : elle est quasi-totale dès le premier cycle quand il s'agit d'un catalyseur PN ; pour un catalyseur BP au contraire, le carbure Fe_2C_χ apparaît plus stable et seules quelques-unes des raies les plus intenses de Fe_3C commencent à apparaître après le second cycle.

Si nous comparons ces résultats à ceux de l'étude isotherme effectuée à 410° et 428°, nous pouvons conclure que :

— *le carbure Fe_2C_χ formé à partir d'un fer BP est plus stable que celui formé à partir d'un catalyseur PN,*

— *la formation de carbure Fe_3C diminue l'activité catalytique des poudres de fer,*

— *le carbure Fe_2C semble au contraire favoriser cette activité catalytique mais sa transformation possible en cémentite joue un rôle déterminant dans le vieillissement du catalyseur.*

Il apparaît possible de faire l'hypothèse que les atomes de fer engagés dans le composé Fe_3C perdent leurs propriétés catalytiques mais non ceux engagés dans le carbure Fe_2C ; celui-ci serait plutôt un composé d'insertion, les atomes de carbone se plaçant dans le réseau du fer en le déformant de manière sensible (cubique centré → orthorhombique) ; ces déformations pourraient être cause d'un accroissement de l'activité catalytique la structure substituante étant moins compacte que la structure du métal pur. On sait que la plupart du temps les facteurs d'hétérogénéité de la surface sont en faveur d'un accroissement du pouvoir catalytique (rôle des promoteurs) et par conséquent toute transformation susceptible d'augmenter cette hétérogénéité peut également contribuer à augmenter le pouvoir catalytique du produit transformé.

***

Après avoir mis en évidence l'importance d'une précarburation sur l'activité catalytique des poudres de fer,

nous nous sommes intéressé au phénomène de diffusion du carbone dans le fer qui se traduit par un gonflement important de la phase solide au cours de la réaction ; trois points ont particulièrement retenu notre attention :

— l'évolution de la surface spécifique des résidus au cours du dépôt de carbone, à 335° (carburation prépondérante) et 410° (décomposition catalytique rapide) ;

— la texture externe des résidus et leur évolution lors de l'élimination du carbone déposé ;

— le comportement dilatométrique du fer pendant le dépôt de carbone.

F) Variation de la surface spécifique en fonction du dépôt de carbone

Cette étude a été effectuée sur des catalyseurs PN réduits comme précédemment à partir de l'oxyde Ox 09 à 300° dans l'appareil à circulation AC 1, la pression d'hydrogène initiale étant de 720 mm environ ; le tube laboratoire est alors remplacé par l'ampoule à deux tubulures rodées (Fig. 18) pour permettre la mesure de la surface spécifique sans que le produit soit exposé à l'air. On a d'autre part suivi l'évolution des diagrammes X des résidus au cours de leur carburation progressive. Deux séries d'expériences ont été réalisées à 335 et 410°C.

1.-335°C

Le déroulement de la réaction est analogue en tous points à celui observé lors de l'étude isotherme à 300° : une carburation rapide du fer, qui conduit à un produit titrant environ 8 % de carbone, suivie d'une réaction beaucoup plus lente mais qui se poursuit à vitesse constante durant plusieurs jours et correspond au début de la décomposition catalytique ; on peut ainsi atteindre en quelques jours une teneur en carbone supérieure à 35 %.

Durant la première période (réaction rapide), il se forme le carbure Fe_2C_χ comme le montre l'examen du diagramme X. Ce diagramme n'évolue plus par la suite et le carbone déposé au delà de la teneur théorique de Fe_2C (9,7 %) n'apparaît pas sur les diagrammes, même après élimination du fer et du carbure par l'eau

régale à chaud ; par contre, examiné en diffraction électronique, ce carbone présente les raies principales du graphite, assez floues toutefois (cf. Fig. 32, Hors-texte V).

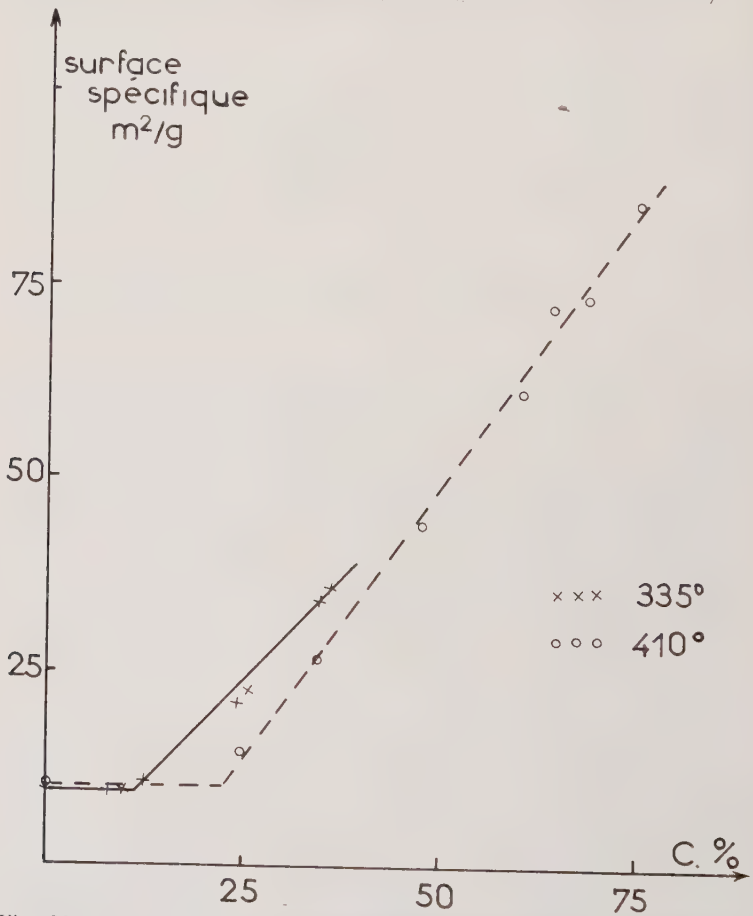


Fig. 33. — Variation de la surface spécifique des produits résultant de décompositions isothermes de CO en fonction de leur teneur en carbone.

La variation de la surface spécifique en fonction du dépôt de carbone est indiquée par la Fig. 33 : *tant que le taux de carbone dans le produit ne dépasse pas* 11 % *environ, la surface ne change pas par rapport à celle du fer utilisé comme catalyseur ; au delà de* 11 % *de carbone, la*

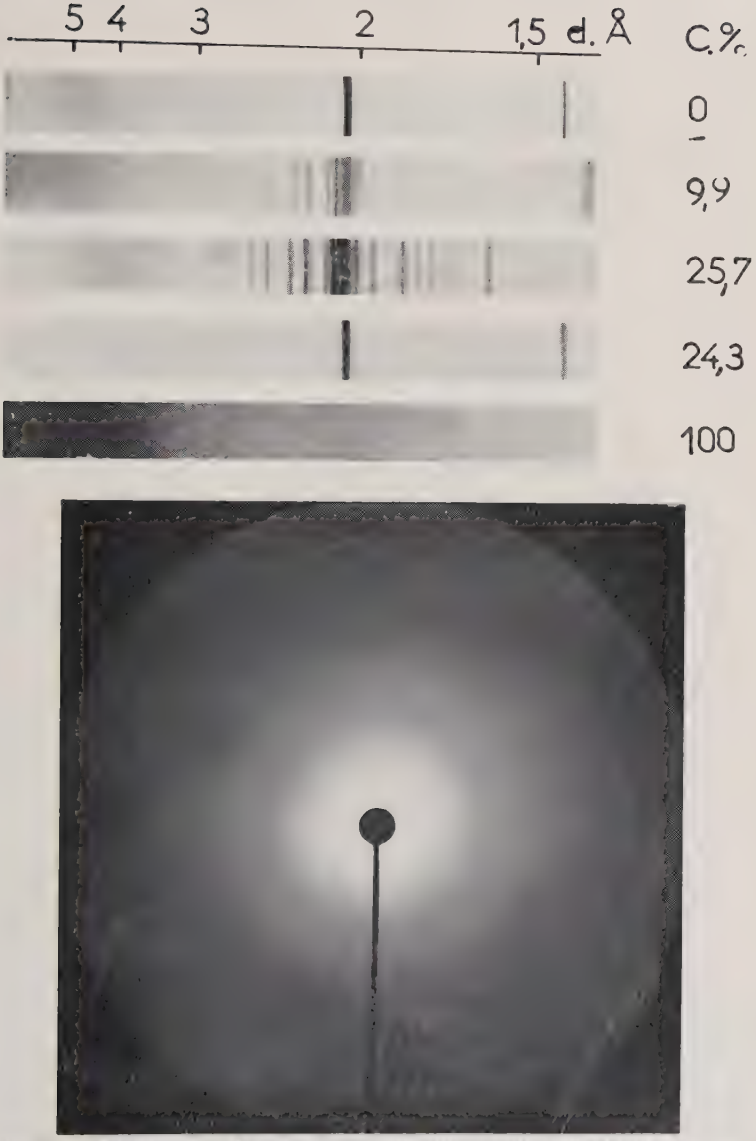


Fig. 32. — Diagrammes de rayons X des produits de décomposition isotherme à 335° en fonction de leur teneur en carbone. Diagramme de diffraction électronique du carbone déposé (50 kV).

surface croît proportionnellement a la quantité de carbone déposé. Les résultats des mesures sont mentionnées dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Température °C	Teneur en carbone %	Surface spécifique m^2/g
335	0	9,5
	7,6	9,4
	9,9	9,6
	12,5	11,2
	24,4	21,0
	25,7	23,0
	34,7	34,2
	36,6	36,0
	24,3	37,6
410	0	10,0
	24,7	14,5
	34,5	26,8
	48,0	44,2
	60,5	61,0
	64,5	72,0
	69,0	73,5
	75,5	85,5

La réduction par l'hydrogène à 320° du produit contenant 37 % de carbone se traduit par la disparition de la phase Fe_2C_χ comme le montre l'examen du diagramme X ; les raies du fer α réapparaissent mais on constate pour l'équidistance (200) une nette diminution d'intensité de la raie correspondante (Fig. 34) ; d'autre part le traitement par H_2 s'accompagne d'une légère augmentation de la surface spécifique.

2.-410°C

Les caractéristiques de la réaction au cours de cycles successifs à 410° sur un catalyseur PN ont été décrites précédemment. Nous n'y reviendrons donc pas et indiquerons simplement les résultats des mesures de surface spécifique effectuées au fur et à mesure du dépôt de carbone. Ces résultats rassemblés dans le tableau VI mettent en évidence que *la surface spécifique ne varie pratiquement pas jusqu'à une teneur en carbone du produit de 22 % environ ; au delà de cette teneur, la surface croît proportionnellement à la quantité de carbone déposé* mais la pente de la droite obtenue en portant en abscisse la teneur en carbone et en ordonnée la surface spécifique (Fig. 33) est supérieure à celle de la droite analogue tracée pour 335°.

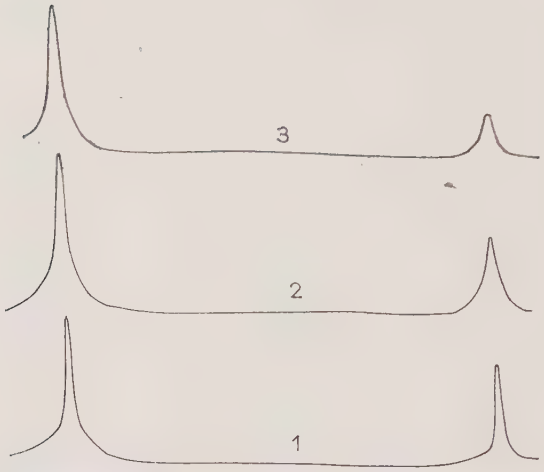


Fig. 34. — Enregistrement microphotométrique des diagrammes de rayons X
1. de fer réduit à 600° ;
2. de fer réduit à 300° ;
3. de fer réduit à 320° après carburation à 335°.

G) Texture des résidus de catalyse

Au cours de ces diverses expériences de carburation et de décomposition catalytique, un phénomène déjà mentionné a retenu notre attention : au fur et à mesure du dépôt de carbone dans les expériences à 410° et 485°, le volume total du résidu croît considérablement jusqu'à envahir tout le tube laboratoire au voisinage de la nacelle après seulement deux ou trois cycles (65 % de carbone environ). Cette masse finement pulvérulente et très peu dense garde un magnétisme important et tous les grains sont attirables à l'aimant. Il semble donc qu'au delà d'une certaine teneur en carbone, celui-ci en pénétrant dans le réseau du fer fasse éclater les grains du métal et détruise peu à peu l'architecture du réseau métallique, les atomes de fer se diluant dans la masse du carbone. Sur les diagrammes X, les raies du fer disparaissent alors qu'il est peu vraisemblable que le métal soit carburé au maximum ; la diminution d'intensité observée pour la seconde raie sur les diagrammes X des résidus après réduction par l'hydrogène à 320° de la phase carbure et même après élimination de tout le carbone à 520° est à rapprocher de ce phénomène.

Si sur quelques milligrammes de catalyseur on effectue la décomposition catalytique jusqu'à diluer le fer environ 20 fois dans la masse de carbone, et si ensuite on porte rapidement le résidu à 1000°C en atmosphère de CO_2 afin d'éliminer le carbone par la réaction inverse de la décomposition ($CO_2 + C \rightarrow 2\,CO$), on obtient une éponge de fer au squelette extrêmement fin (Fig. 35, Hors-texte III) qui reste comme le souvenir de la dispersion des grains de fer élémentaires ; malgré la température très élevée, il n'y a pas frittage des grains.

H) **Comportement dilatométrique en atmosphère de CO**

L'étude physique des fers pyrophoriques, dont nous parlerons dans la troisième partie, nous a amené à examiner leur comportement dilatométrique. Il nous a semblé intéressant de vérifier rapidement en quelques expériences si la variation de surface spécifique et le gonflement de la masse mentionnés précédemment se traduisaient également sur les courbes dilatométriques. Précisons tout de suite que les comprimés de fer qui nous ont servi dans ce travail ont été obtenus par réduction dans l'hydrogène à 300° sous pression normale de l'oxyde Ox 11, la poudre ainsi préparée étant ensuite comprimée dans une matrice sous une pression de 15 T/cm² et à l'abri de l'air selon une technique qui sera décrite en détail dans la troisième partie.

Pour ces essais, nous avons utilisé un dilatomètre CHEVENARD, que nous décrirons également dans la troisième partie ; l'amplification de la tête dilatométrique était de 75 en ordonnée, les déplacements en abscisse en fonction du temps ou de la température sont donnés par le chariot pour essais isothermes (cf. description de l'appareil). La vitesse de circulation de l'oxyde de carbone, réglée par la différence de pression entre un gazomètre utilisé comme source et un gazomètre récepteur, est de 1,5 l/h environ, sous une pression voisine de 760 mm ; l'oxyde de carbone est préparé comme dans les expériences précédentes. Un barboteur rempli de potasse concentrée et placé à la sortie du dilatomètre absorbe le gaz carbonique formé par la réaction.

Nous avons effectué des expériences en chauffage selon une loi linéaire de la température ambiante jusqu'à 600°C et en chauffage isotherme à 418°C. La courbe obtenue en chauffage selon une loi linéaire met en évidence (Fig. 36) :

a) vers 300°, une anomalie positive correspondant à la réaction de carburation en Fe_2C_χ, qui entraîne une légère dilatation du réseau ; l'examen des diagrammes X du carbure montre que l'équidistance des plans réticulaires riches en atomes de fer (ceux donnant les raies de diffraction les plus intenses) y est supérieure à l'équidistance des plans de plus forte densité dans le métal lui-même. L'anomalie dilatométrique est de faible amplitude (1 % environ), ce qui explique qu'aucune variation de surface spécifique ne soit alors décelable.

b) vers 340° se substitue à cette dilatation une légère contraction qui pourrait correspondre à la transformation du carbure Fe_2C_χ en cémentite ; il y a élimination de carbone et l'examen du diagramme X de Fe_3C montre un rapprochement des plans réticulaires denses en atomes de fer par rapport au carbure de HÄGG ;

c) la courbe de dilatométrie ne traduit plus aucune variation jusque vers 470° mais à cette température, on observe une dilatation très rapide et très importante qui fait sortir le spot enregistreur des limites de l'appareil ; cette anomalie est à rapprocher du gonflement de la masse observé lors du dépôt de carbone dans la décomposition catalytique et de l'augmentation de surface spécifique alors mise en évidence. A 600° l'allongement mesuré est

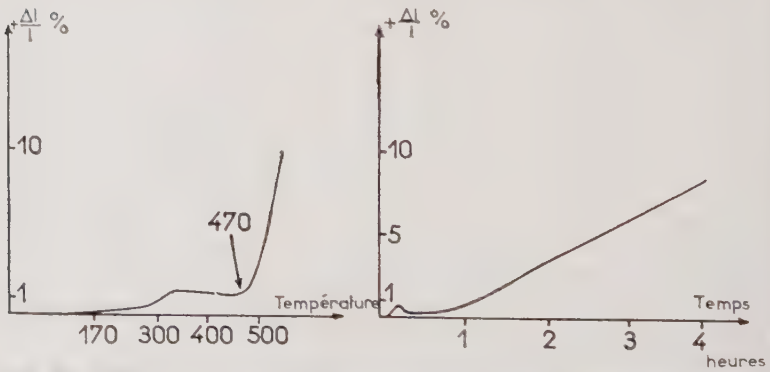


Fig. 36. — Courbe de dilatométrie en atmosphère de CO de fer réduit à 300° (p.n.). Chauffage à 150°/h jusqu'à 600°.

Fig. 37. — Courbe de dilatométrie en atmosphère de CO de fer réduit à 300° (p.n.). Chauffage isotherme à 418°.

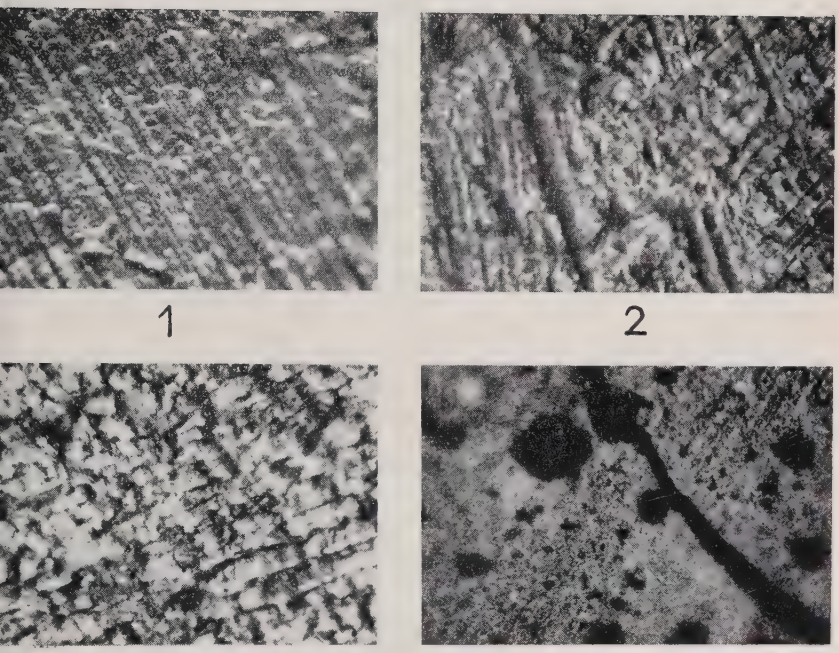


Fig. 38. — Micrographies du fer traité par CO dans le dilatomètre :
1. chauffage isotherme 418° pendant 1 heure ;
2. chauffage isotherme 418° pendant 4 heures ;
3. chauffage à 150°/h jusqu'à 600° : face inférieure de l'échantillon ;
4. chauffage à 150°/h jusqu'à 600° : face supérieure de l'échantillon.

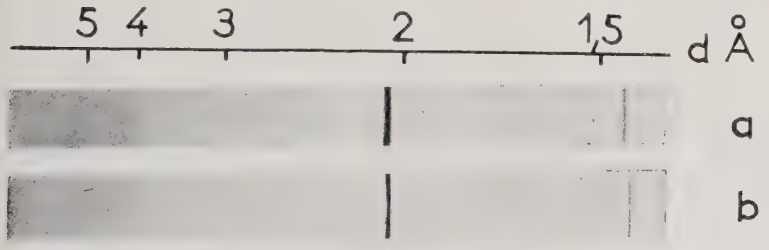


Fig. 41. — Diagrammes de rayons X :
a : fer réduit 300° ;
b : fer réduit 600°.

de près de 20 % ; il s'accompagne d'une déformation de l'échantillon due sans doute à l'inégale activité catalytique des faces du parallèlépipède du fait de leur orientation différente par rapport au courant gazeux.

Les courbes réalisées en chauffage isotherme à 418° (Fig. 37) montrent qu'après mise en équilibre de température de l'échantillon (l'accident dû à la carburation est nettement visible sur la partie de courbe correspondant à cette mise en équilibre), il se passe un certain temps avant que le dépôt de carbone n'entraîne la dilatation du métal ; ceci est à rapprocher de l'observation faite dans les mesures de surface spécifique, celle-ci commençant à croître seulement lorsque la teneur en carbone atteint 20 % environ.

La Figure 38 (Hors-texte VI) montre la photo au microscope optique de la face supérieure d'échantillons traités au dilatomètre en atmosphère d'oxyde de carbone en chauffage selon une loi linéaire ou en chauffage isotherme. On y aperçoit les quelques points privilégiés de la surface où la réaction catalytique se localise et où s'amorcent les dépôts de carbone.

Les quelques résultats obtenus dans cette étude encore très fragmentaire montrent l'intérêt de l'utilisation de la méthode dilatomètrique en atmosphère contrôlée pour l'étude des réactions, parallèlement avec les autres méthodes physiques plus courantes (surface spécifique, rayons X, etc.).

***

Les résultats obtenus dans l'étude précédente permettent d'envisager des hypothèses concernant le processus du dépôt de carbone et le mécanisme de la catalyse d'une part, la différenciation des fers BP et PN d'autre part quant à la stabilité de la phase Fe_2C_χ.

Les mesures de surface spécifique et le comportement dilatomètrique des fers en présence de CO font apparaître que ces deux facteurs géomètriques ne varient pas jusqu'à une teneur en carbone qui dépend essentiellement de la température. La courbe d'analyse dilatomètrique indique un léger accident correspondant au passage du fer α à Fe_2C_χ mais ensuite il faut dépasser le taux critique défini par la variation de mesure de surface pour qu'une nouvelle

anomalie dilatométrique apparaisse. Ce taux critique correspond vraisemblablement à la limite de solubilité du carbone dans le carbure Fe_3C ou dans Fe_2C_χ. Cette insertion d'atomes de carbone dans le réseau des carbures est possible puisque les distances entre certains des atomes métalliques y sont supérieures au diamètre atomique du fer et que ces atomes n'échangent entre eux aucune liaison, comme l'a montré MICHEL (65). Au delà de ce taux critique, toute insertion nouvelle de carbone ne peut se faire sans destruction du réseau, ce qui se traduit d'une part par l'affaiblissement sur le diagramme X des raies des carbures au profit de celle du carbone, d'autre part par l'augmentation de la surface spécifique et l'allongement de l'échantillon. A partir de ce moment le carbone diffuse dans le fer en faisant progressivement gonfler la masse totale. La réduction par l'hydrogène à 320° élimine le carbone lié au fer mais le carbone inséré empêche une réorganisation complète du réseau du fer et le diagramme X obtenu traduit ce désordre résiduel. Lors de l'élimination du carbone par le gaz carbonique à température élevée, c'est la texture macroscopique elle-même qui conserve le souvenir de la dispersion du fer dans le carbone.

Le dépôt de carbone libre apparaît en quelques points de la surface au cours de la décomposition catalytique comme on a pu le constater en examinant au microscope optique la surface des comprimés utilisés pour l'étude dilatométrique ; ceci laisse supposer que la catalyse s'effectue au voisinage de quelques centres actifs seulement à partir desquels a lieu la diffusion du carbone dans le fer. Le fait que la décomposition soit plus rapide sur les fers BP ou sur des fers carburés au préalable à l'état Fe_2C, tous les autres facteurs restant semblables par ailleurs, montre que dans ce cas les centres actifs sont plus nombreux ; ce fait est confirmé par la plus grande surface spécifique des carbones obtenus sur ces catalyseurs. L'activation due à la pré-carburation est de courte durée pour les fers PN, le carbure Fe_2C se transformant rapidement en cémentite, ce qui aboutit à la diminution d'activité du catalyseur. Il en résulte que *les catalyseurs les plus actifs sont ceux qui ont tendance à former une phase Fe_2C_χ stable ; on peut en conclure que le fer engagé dans ce carbure ne perd pas la propriété de chimisorber l'oxyde de carbone tandis que le fer combiné à l'état de cémentite voit cette propriété considéra-*

blement atténuée ; ceci est en faveur d'un mode de liaison plus lâche dans le système Fe_2C_χ que dans la cémentite.

La différence de stabilité apparue entre les carbures Fe_2C obtenus à partir des fers BP et PN peut être reliée à la présence d'hydrogène dans le réseau du métal ou à sa surface à la suite de la réduction ; comme nous le verrons, la simple mise sous vide à la température ordinaire ne suffit pas à désorber cet hydrogène : dans ces conditions, les fers BP se trouvent moins chargés en hydrogène que les fers PN lorsque commence la réaction en présence de CO ; en présence de nombreux atomes H, les atomes de carbone pénètrent moins facilement dans le réseau du fer pour former Fe_2C ; la structure hétérogène qui peut en résulter serait le siège de tensions qui diminueraient considérablement la stabilité du carbure formé. Nous reviendrons sur le rôle de l'hydrogène dans la conclusion générale.

Chapitre II

RÉACTION DE SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

A) Introduction et généralités

La synthèse de l'ammoniac à partir du mélange $N_2 + 3H_2$ est une réaction industrielle courante et le fer est en général le catalyseur de choix, en mélange avec divers promoteurs ou supports qui sont le plus souvent Al_2O_3 et K_2O. Le processus exact de cette réaction n'est pourtant pas encore élucidé et de nombreux travaux illustrent les recherches effectuées dans ce domaine.

Compte tenu du fait que la chimisorption de l'hydrogène sur le catalyseur est considérée comme un phénomène très rapide, quasi-instantané, l'hypothèse émise par EMETT et BRUNAUER (66) selon laquelle la vitesse de synthèse serait déterminée essentiellement par la vitesse d'adsorption de l'azote sur la surface active, a trouvé de nombreuses justifications dans les travaux de ZWIETERING et de ses collaborateurs (67). Les recherches récentes de OZAKI, TAYLOR et BOUDART d'une part (68), de TAMARU d'autre part (69) semblent indiquer un déroulement plus complexe du processus, faisant intervenir les hétérogénéités de la surface et l'existence sur cette surface de radicaux NH ; néanmoins les courbes représentant la vitesse de synthèse et la vitesse d'adsorption de l'azote en fonction du temps restent dans leurs expériences à peu près parallèles. Le rôle des promoteurs, Al_2O_3 et K_2O, a également fait l'objet de plusieurs travaux ; BRUNAUER et EMETT (70) ont montré qu'ils se concentrent à la surface du catalyseur au cours de la réduction préalable de celui-ci et, tout en maintenant une grande surface spécifique, changent qualitativement de manière très importante la nature de cette surface en substituant aux interfaces Fe — Fe des interfaces Fe — promoteurs

probablement plus actives. Plus récemment, KUZNETSOV et LACHINOV (71) ont confirmé ces résultats.

Nous avons choisi cette réaction comme second test de l'activité catalytique des fers pyrophoriques, d'une part en raison de la spécifité de ce métal comme catalyseur de la synthèse, d'autre part parce que les réactions secondaires (formation d'hydrazine, nitruration du fer) apparaissent négligeables dans les conditions où nous opérons ; la grande réactivité des fers préparés à basse température et leur surface spécifique relativement grande (10 m^2/g environ : voir 3e partie) permet d'effectuer la synthèse à température assez basse et sous pression voisine d'une atmosphère. Ces conditions assez inhabituelles en regard de celles réalisées dans l'industrie ont déjà été utilisées par OZAKI et par TAMARU. Nous décrirons rapidement l'appareillage employé pour cette étude et exposerons la conduite d'une expérience ; ensuite nous étudierons la synthèse sur des fers préparés à basse température par réduction sous pression normale (PN) et sous faible pression (BP) d'hydrogène ; nous verrons ce que donnent dans les mêmes conditions deux catalyseurs industriels courants et l'influence d'une faible teneur en alumine des fers pyrophoriques sur leur comportement au cours de la synthèse.

B) **Appareillage et mode d'étude**

La synthèse de l'ammoniac a été effectuée dans un appareil à circulation de gaz AC 2 dont le schéma est semblable à celui de l'appareil décrit précédemment (AC 1, Fig. 5).

Four. — Le four utilisé est du type Chevenard à tige dilatable ; il mesure 48 cm de long et permet d'atteindre 450°C ; ce four donne le long de la nacelle un gradient de température moins élevé que les fours à programme. La température est mesurée au moyen d'un couple chromel-alumel relié à un enregistreur.

Pompe de circulation. Dans ce montage, la circulation des gaz est assurée par une pompe en pyrex, analogue dans son principe à celle décrite par LAFFITTE dans sa

thèse (72) ; la pompe est à double effet. Le piston est constitué d'un noyau de ferrite dans une enveloppe scellée en pyrex ; il effectue dans le cylindre (également en pyrex) un mouvement alternatif et est entraîné dans sa course par un anneau extérieur en ferrite, lui-même animé d'un mouvement alternatif par un système mécanique bielle-manivelle, équilibré pour obtenir un mouvement régulier. La course du piston est réglable par variation de la longueur de la manivelle. Les quatre soupapes sont constituées de billes de silice de 2 mm de diamètre.

Le débit de la pompe a été étalonné et trouvé égal à 500 ml par minute environ pour une course maximum et 46 alternances par minute ; ce débit est dix à douze fois plus élevé que celui de la trompe à mercure de l'appareil AC 1 et ne dépend pratiquement pas de la pression régnant dans l'appareil.

Schéma d'ensemble. — L'appareil AC 2 est représenté sur la Fig. 39 (Hors-texte VII). En plus des dispositifs déjà signalés dans la description de l'appareil AC 1, il comporte un piège à condensation et une pompe de TÖPLER permettant de prélever une fraction du gaz qui circule afin de l'analyser. Le manomètre est à niveau constant et l'ensemble de l'installation est conçu pour supporter des pressions allant jusqu'à 1150 mm de mercure. L'hydrogène, fourni en tubes sous pression de 150 kg, traverse avant son entrée dans l'appareil, un circuit de purification composé d'un four à spirale de platine chauffée au rouge et d'une série de tubes desséchants (potasse en pastilles, perchlorate de magnésium, anhydride phosphorique sur ponce). Le mélange $N_2 + 3H_2$ fourni par l'Air Liquide en tubes sous pression de 150 kg est envoyé dans l'appareil par ce même circuit de purification.

Mode d'étude. — La réduction préalable des catalyseurs est effectuée dans l'appareil ; pendant la réduction, la vapeur d'eau formée est arrêtée par le ballon absorbeur B_3 rempli de ponce phosphorique ; ce même ballon sert de piège pour l'ammoniac durant la synthèse ; on a vérifié que tout l'ammoniac formé était ainsi retenu pourvu que l'anhydride phosphorique soit déjà hydraté partiellement.

Les volumes de l'appareil ont été jaugés par réduction à 700°C d'un oxyde ferrique de composition bien déter-

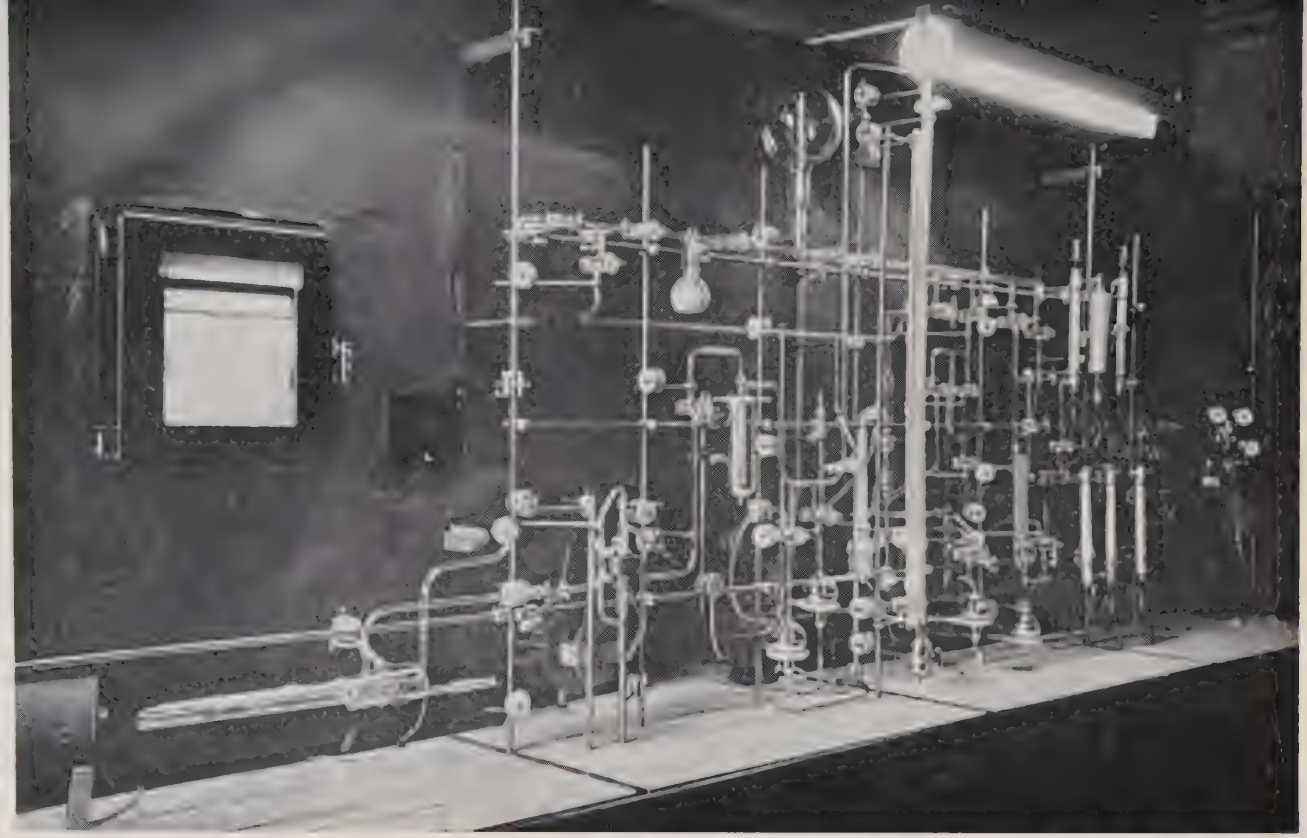


Fig. 34. — Appareil à circulation de gaz N°2

minée par l'analyse ; on a trouvé pour le volume utilisé pendant la réduction 3 860 cm³ et pour celui utilisé pendant la synthèse 1 375 cm³ (cette diminution du volume est obtenue par changement du ballon rôdé constituant la capacité variable).

Le bilan de la réduction est facile à établir connaissant les pressions et températures finales et initiales de l'opération soit :

$$m_{H_2} = V\, d_o \frac{273}{76}\left(\frac{p_i}{T_i} - \frac{p_f}{T_f}\right)$$

V : volume de l'appareil

d_o : densité de l'hydrogène dans les conditions normales

m_{H_2} : masse d'hydrogène consommé

p_i, T_i : pression et température initiales

p_f, T_f : pression et température finales

L'analyse de l'oxyde ferrique étant connue, on peut ainsi vérifier que la réduction est complète. Le poids d'oxyde utilisé pour chaque essai est choisi tel que sa réduction n'entraîne pas une diminution de la pression d'hydrogène supérieure à 150 mm. Pour établir la quantité d'ammoniac formé pendant la synthèse, on utilise la même équation la pression initiale étant corrigée de la dilatation des gaz dans le tube laboratoire (préalablement mesurée approximativement) à la température où est effectuée la réaction ; on sait ensuite que la diminution de pression dans l'appareil traduit une contraction double de celle qui correspond à la formation de l'ammoniac, ce composé étant intégralement absorbé ; on trace enfin la courbe donnant la quantité d'ammoniac en volume ramenée à 0° et 760 mm en fonction du temps.

C) **Synthèse sur des fers BP et PN réduits à 320°C**

Nous avons effectué ces expériences sur des catalyseurs BP et PN préparés par réduction à 320° de l'oxyde Ox 09 (cf. Tableau I), les pressions d'hydrogène initiales étant respectivement de 850 et 170 mm environ, les pressions finales de 700 et 20 mm. Pour chaque essai on utilise environ 1,9 g d'oxyde ferrique de granulométrie 100-400, réparti dans la nacelle aussi uniformément que possible ; ceci correspond après réduction à 1,1 g de fer.

Après réduction complète de l'échantillon, le four est enlevé et le tube laboratoire ramené à la température ordinaire. On fait le vide dans l'appareillage et on remplit avec le mélange $N_2 + 3H_2$ après avoir substitué la capacité de 500 cm³ à celle de 3 000 cm³. Une fois l'appareil rempli jusqu'à une pression de 710 mm environ, on engage le four préchauffé à la température de synthèse que nous avons choisie égale à 320° de manière à effectuer la synthèse à la température même de préparation des catalyseurs ; à cette température, la vitesse de réaction est suffisante pour permettre une observation commode dans des délais acceptables.

Dans les conditions opératoires ainsi définies, la mise en température du catalyseur demande à peu près trente minutes mais après seulement dix minutes de séjour du tube dans le four, la température au centre de la nacelle est déjà de 310°C ; lorsque la température en ce point est équilibrée à 320°C, elle est de 308° seulement aux extrémités de la nacelle. Nous avons vérifié que pour une même position de la nacelle dans le tube et du tube dans le four et pour une même température au centre, ce gradient thermique restait reproductible à $\pm$ 1° près.

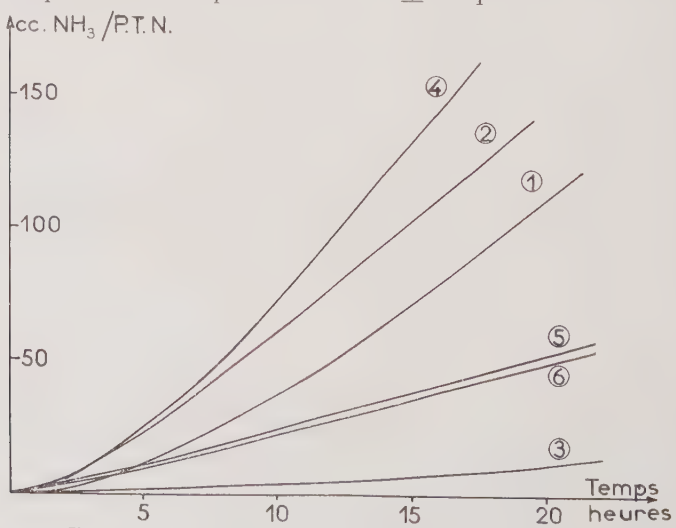


Fig. 40. — Réaction de synthèse de l'ammoniac :
1. fer réduit 320° p.n. ;
2. fer réduit 320° b.p. ;
3. catalyseur KMIR ;
4. catalyseur CASALE-SIRI ;
5. fer + alumine réduit 320° p.n. ;
6. fer + alumine réduit 320° b.p.

Les courbes donnant la quantité d'ammoniac formé en fonction du temps (Fig. 40, courbes 1 et 2) font apparaître les résultats suivants :

a) Avec un catalyseur constitué d'une poudre de fer provenant de la réduction à basse température par l'hydrogène d'un oxyde ferrique ne comportant ni support ni promoteur, la réaction de synthèse de l'ammoniac présente une période d'initiation ;

b) La durée de cette période d'initiation dépend de la préparation du catalyseur ; elle est plus courte dans le cas d'un catalyseur BP que dans le cas d'un catalyseur PN (7 heures et 16 à 18 heures respectivement) ;

c) Après cette période d'initiation, la vitesse de réaction reste à peu près constante dans le temps (nous avons prolongé nos expériences durant quatre jours en général) ; les catalyseurs BP et PN se comportent alors de manière semblable ; les courbes indiquant la quantité d'ammoniac formé en fonction du temps sont en effet à peu près parallèles ;

d) Après quatre jours, le four est retiré ; le catalyseur après refroidissement est présenté à l'air ; il se réoxyde alors spontanément mais son degré de réoxydation ne dépend plus de la pression d'hydrogène à laquelle il a été réduit (cf. 1re partie, chapitre II) ; la réactivité à l'air, définie comme précédemment par le pourcentage d'oxygène recombiné à 1 gramme de fer pur, est de 8 % environ pour les catalyseurs BP comme pour les catalyseurs PN.

A titre de comparaison, nous avons tracé les courbes obtenues avec des catalyseurs qui nous ont été gracieusement fournis par les Houillères du Bassin de Lorraine. Ces catalyseurs ont été broyés et on a retenu la fraction de granulométrie 100-400 ; leur teneur en fer et en alumine a été déterminée. Le premier, référence K M I R, d'origine danoise, contient 85,6 % de fer et 5,1 % d'alumine ; sa surface spécifique a été trouvée égale à 11,2 m^2/g. Le second, référence CASALE-SIRI contient 96,6 % de magnétite et 2,8 % d'alumine ; sa surface spécifique a été trouvée inférieure à 0,5 m^2/g. Le catalyseur K M I R a été préalablement traité dans l'hydrogène sous pression initiale de 770 mm afin d'éliminer l'oxygène résiduel qu'il contient ; la prise correspondait à environ 1,1 gramme de

fer. Dans des conditions de synthèse identiques à celles utilisées pour nos fers pyrophoriques, la réaction ne s'amorce que très lentement sur le catalyseur industriel (Fig. 40, courbe 3), la vitesse de réaction est encore très lente après cinquante heures mais continue à augmenter. Le catalyseur CASALE-SIRI a été réduit dans l'hydrogène sous pression initiale de 850 mm à 376°C, la réduction s'étant avérée impossible à température inférieure. Dans les conditions de synthèse précédentes, la période d'initiation est pour ce catalyseur de neuf heures environ et son activité est analogue à celle de nos fers pyrophoriques et même légèrement supérieure (Fig. 40, courbe 4).

D) Synthèse sur des fers pyrophoriques chargés en alumine

Préparation et propriétés de l'oxyde de départ. — Au lieu de l'oxyde Ox 09, nous avons utilisé un oxyde obtenu par coprécipitation par l'ammoniaque à froid d'un mélange de nitrate ferrique et de nitrate d'alumine, lavage par décantation et séchage à l'étuve à 80°C dans les conditions déjà décrites. La poudre ainsi préparée retient encore 33 % d'eau ; son analyse a donné les résultats suivants :

Fe_2O_3 : 63,2 %
Al_2O_3 : 3,8 %
H_2O : 33,0 %.

La surface spécifique a été déterminée : 24 m²/g ; l'analyse thermogravimétrique, réalisée à 150°/heure jusqu'à 900°C, traduit la superposition d'une déshydratation lente étalée depuis la température ambiante jusqu'à 550°C environ et d'une déshydratation rapide commençant vers 200°. D'après son diagramme X, l'oxyde est amorphe.

La forte teneur en eau de cet oxyde nous a incité à le chauffer sous vide à 250°C pendant 24 heures avant de l'utiliser pour la synthèse. Ce traitement préalable abaisse la teneur en eau à 14,8 % ; l'analyse a alors donné les résultats suivants :

Fe_2O_3 : 80,5 %
Al_2O_3 : 4,6 %
H_2O : 14,8 %.

L'oxyde obtenu est toujours amorphe, sa surface spécifique de 204 m²/g ; il constitue le produit de départ pour la synthèse de l'ammoniac. Sa réduction est beaucoup

plus laborieuse que celle de l'oxyde ferrique pur. Ce ralentissement au cours de la réduction des oxydes ferriques par l'hydrogène en présence d'alumine a déjà été signalé par OLMER (17) ; il était attribué par cet auteur à la grande hygroscopicité de l'alumine, qui entraînerait un abaissement du rapport (H_2/H_2O) au voisinage du produit ; l'alumine favoriserait ainsi la stabilité de la magnétite au détriment du métal. A 320°, la pression initiale étant de 845 mm, la réduction totale de 1,7 gramme de l'oxyde mixte de fer et d'aluminium nous a demandé 72 heures au lieu de quelques heures pour un oxyde ferrique pur dans les mêmes conditions ; à basse pression et à la même température, la réduction n'était pas terminée après onze jours de séjour dans l'hydrogène et se poursuivait très lentement.

Les courbes de synthèse obtenues avec ces deux catalyseurs (Fig. 40, courbes 5 et 6) montrent que la seule addition d'alumine a pour effet de diminuer l'activité catalytique du métal. Cette diminution peut être reliée à plusieurs observations antérieures :

a) conformément aux remarques de BRUNAUER et EMETT (70), dans un catalyseur mixte fer-alumine, l'alumine se concentre à la surface des grains, bien que présente seulement en faible proportion ; 10 % d'alumine contribuent alors à l'occupation de plus de 50 % de la surface. Les atomes de fer superficiels se trouvent ainsi moins nombreux que pour un catalyseur non chargé ;

b) la proportion d'alumine était de 4,6 % dans l'oxyde initial, soit après déshydratation et réduction 8,2 % dans le catalyseur ; or KUZNETSOV et LACHINOV (*loc.cit.*) ont remarqué que l'augmentation de la teneur en alumine du catalyseur pouvait conduire à une diminution de l'activité catalytique et qu'il devait exister un taux optimum pour les promoteurs ; ce taux a été déterminé empiriquement par eux et trouvé voisin de 1 à 2,5 %. Ceci justifierait également la différence trouvée par nous ci-dessus entre le catalyseur K M I R riche en alumine et le catalyseur CASALE-SIRI dont la teneur en alumine est au voisinage du taux optimum.

c) il est aussi possible que l'eau résiduelle dans le catalyseur constitue un poison de la synthèse ; ainsi s'expliquerait la faible activité des deux catalyseurs

chargés en alumine que nous avons préparés et du catalyseur K M I R, tous trois réduits à 320°C, température à laquelle l'alumine retient encore très probablement une quantité d'eau importante. Dans ce cas, la période d'initiation est moins nettement marquée en raison des faibles vitesses de réaction et la pression de préparation n'intervient pas de façon sensible sur l'activité catalytique ; il est vrai que la présence des promoteurs modifie de manière très notable la surface des catalyseurs et par voie de conséquence les phénomènes d'adsorption dont cette surface est le siège ; nous n'avons pas encore poussé plus loin notre étude en ce domaine.

De même que les catalyseurs au fer pur, après 48 heures de synthèse, les catalyseurs promus à l'alumine ont été sortis à l'air ambiant ; leur réoxydation et alors extrêmement vive et leur réactivité, toujours évaluée par le pourcentage d'oxygène recombiné à 1 gramme de fer pur, est beaucoup plus grande que celle du fer non promu obtenu par réduction à la même température et ayant servi de catalyseur dans les mêmes conditions : 40,7 % et 42,5 % au lieu de 8 % environ.

***

L'étude précédente fait apparaître *une nette différence entre les fers PN et les fers BP en ce qui concerne la période d'initiation de la réaction de synthèse de l'ammoniac.* En général, comme nous l'avons vu dans l'introduction de ce chapitre, l'existence de cette période d'initiation est reliée à l'adsorption de l'azote. En présence du mélange $N_2 + 3H_2$ le catalyseur adsorbe instantanément une quantité d'hydrogène, fonction de la pression partielle de l'hydrogène dans le mélange et de la température ; au contraire, l'adsorption activée de l'azote est un phénomène plus lent qui demande quelques heures ; c'est donc la vitesse de ce phénomène qui détermine la vitesse de synthèse au moins durant la période initiale de la réaction.

Comme nous le verrons plus loin, nos fers pyrophoriques retiennent à l'état probablement chimisorbé une quantité d'hydrogène dépendant de la pression et de la température à laquelle ils ont été préparés ; cette quantité est fonction de la pression finale de réduction et n'est pas éliminée par simple mise sous vide de l'échantillon à la

température ordinaire. Si l'adsorption d'hydrogène peut être considérée comme un phénomène instantané, il n'en est pas de même de la désorption qui serait elle au contraire un phénomène lent. Il en résulte qu'*au début de la synthèse les fers PN sont plus chargés en hydrogène que les fers BP. Or dans le mélange* $N_2 + 3H_2$, *la pression partielle de l'hydrogène dans nos conditions expérimentales*, 530 *mm environ, est inférieure à la pression d'hydrogène à la fin de la réduction*, 700 *mm environ. Aussi se produira-t-il pour les fers PN en présence de ce mélange une désorption préalable de l'hydrogène jusqu'à atteindre la quantité correspondant à la pression de* 530 *mm. Ce phénomène non instantané peut expliquer la plus longue période d'initiation observée pour les fers PN, l'hydrogène excédentaire se trouvant occuper des sites qui, dans le cas des fers BP, restent libres pour l'adsorption activée de l'azote.*

TROISIÈME PARTIE

ETUDE PHYSIQUE DES POUDRES DE FER

Dans cette partie, nous étudierons par comparaison certaines propriétés physiques des poudres de fer préparées par réduction à basse température (inférieure ou égale à 600°C) dans l'hydrogène sous diverses pressions. Cette étude physique portera essentiellement sur :

- l'analyse par les rayons X ;
- les mesures de surface spécifique et de densité à l'hélium ;
- la désorption de l'hydrogène ;
- le comportement dilatométrique.

Chapitre I

ANALYSE PAR LES RAYONS X

Nous avons borné notre étude à quelques vérifications, les résultats obtenus rejoignant ceux déjà trouvés en ce domaine par BERTAUT (7). La figure 41 (Hors-texte VI) représente les diagrammes X de fers obtenus par réduction dans l'hydrogène sous pression normale, l'un à 600°C, l'autre à 300°C à partir de l'oxyde Ox 11 (cf. Tableau I). Les enregistrements microphotométriques de ces deux diagrammes sont déjà représentés dans la figure 34. Les raies du diagramme correspondant au fer préparé à basse température sont plus larges et moins nettes que celles du diagramme du fer préparé à 600°. *La dimension des cristallites semble donc d'autant plus faible que les produits ont été préparés à plus basse température ;* cette différence de cristallisation est également visible sur les diagrammes de diffraction électronique (cf. Fig. 1). Aucune différence n'a été observée entre les diagrammes X des fers préparés sous faible pression d'hydrogène et ceux de fers préparés sous pression normale.

Chapitre II

MESURES DE SURFACE SPÉCIFIQUE ET DENSITÉ A L'HÉLIUM

A) Rappel concernant l'appareillage utilisé

Les poudres de fer qui ont fait l'objet de cette étude ont été préparées soit dans l'appareil à réduction, soit dans l'appareil à circulation décrits plus haut (Fig. 5 et 6) ; ces appareils ont été toutefois modifiés afin d'y adapter, au lieu du tube laboratoire, les ampoules spéciales utilisées pour les mesures de surface ; l'une de ces ampoules a été représentée sur la Fig. 18. De cette façon les poudres de fer pyrophoriques n'ont de contact ni avec l'air ni avec aucune autre atmosphère gazeuse que celle de leur préparation.

Les mesures de surface spécifique sont effectuées selon la méthode B.E.T. par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide sur les produits dégazés pendant 24 heures sous vide à température ordinaire.

Nous avons envisagé la variation de la surface spécifique en fonction :

— de la température de préparation de la poudre à pression d'hydrogène fixe ;

— de la pression d'hydrogène utilisée pour la réduction à température fixe ;

— de l'anion du sel ferrique d'origine à pression et température fixes.

De plus, nous avons examiné l'évolution de la surface spécifique d'une poudre de fer en fonction d'un recuit sous vide à diverses températures.

B) Variation de la surface spécifique en fonction de la température de réduction

Les poudres de fer ont été préparées par réduction sous pression normale d'hydrogène de l'oxyde Ox 11

(cf. Tableau I) dans l'appareil à réduction. Les résultats des mesures effectuées sur ces fers sont rassemblés dans le tableau suivant :

Température de réduction °C	Surface spécifique m^2/g	Densité à l'hélium
300	8,8	5,4
400	5,0	5,9
500	3,0	6,2
600	0,5	—

Ces résultats mettent en évidence l'importante variation de la surface spécifique des poudres de fer en fonction de la température à laquelle a été effectuée la réduction ; cette variation est sans commune mesure avec la variation de dimensions des cristallites trouvée par BERTAUT et que nous avons rappelée précédemment.

C) Variation de la surface spécifique en fonction de la pression de réduction

Les poudres de fer ont été préparées par réduction de l'oxyde Ox 10 (cf. Tableau I) par l'hydrogène à 300°C sous diverses pressions dans l'appareil à circulation AC 1 muni de sa capacité de 2 000 cm^3 (volume total : 2 850 cm^3). Les résultats des mesures de surface effectuées sur ces fers sont rassemblés dans le tableau suivant :

Pression finale de réduction mm Hg	Surface spécifique m^2/g	Densité à l'hélium
580	10,2	—
413	10,7	2,8
220	10,7	2,5
25	11,1	2,1

Ces résultats mettent en évidence une faible variation de la surface des poudres de fer en fonction de la pression d'hy-

drogène mise en œuvre pendant leur préparation (de l'ordre de 10 % seulement lorsque la pression croît de 25 à 600 mm), et une très faible densité à l'hélium de ces poudres.

D) Variation de la surface spécifique en fonction de l'anion du sel ferrique d'origine

Les poudres de fer ont été préparées par réduction dans l'hydrogène à 300°C des oxydes Ox 02, Ox 03, et Ox 05 (cf. Tableau I) sous pression normale dans l'appareil à réduction. Les résultats des mesures de surface effectuées sur ces fers sont rassemblés dans le tableau suivant :

Anion d'origine	Surface spécifique m^2/g	Densité à l'hélium
SO_4^{--}	8,4	6,1
NO_3^-	4,6	5,6
Cl^-	6,7	4,4

Ces résultats mettent en évidence une variation nette de la surface spécifique des fers en fonction de l'anion du sel ferrique qui a servi à la préparation de l'oxyde utilisé pour la réduction. La densité à l'hélium semble également dépendre de cet anion d'origine.

E) Evolution de la surface spécifique des poudres de fer en fonction de recuits sous vide à diverses températures

Cette évolution a été suivie sur des poudres de fer préparées par réduction de l'oxyde Ox 11 dans l'hydrogène sous pression normale et recuites sous vide à température égale ou supérieure à la température de réduction ; au préalable, nous avons vérifié que la prolongation de la durée de dégazage des poudres métalliques à la température ordinaire au delà de 24 heures ne modifiait pas les dimensions de la surface spécifique.

Les résultats des mesures effectuées sur de tels fers avant et après recuit sous vide sont rassemblés dans le tableau suivant :

Température de réduction °C	Température de recuit sous vide °C	Surface spécifique m^2/g
300	—	8,8
	300	9,3
	400	8,9
	500	6,9
400	—	5,0
	400	5,1
	500	4,3
500	—	3,0
	500	2,9

Ces résultats mettent en évidence une légère augmentation de la surface spécifique des poudres de fer par recuit sous vide à une température égale ou un peu plus élevée que la température de réduction ; lorsque la température du recuit s'élève, la surface diminue lentement mais il faut noter que la surface spécifique d'un fer préparé à 300° et recuit sous vide à 500° reste supérieure à celle d'un fer préparé directement par réduction à 500° ; d'ores et déjà, il est possible de conclure de ce fait que la réorganisation de la poudre s'effectue mieux en présence d'hydrogène que sous vide ; nous reviendrons plus loin sur ce phénomène.

Chapitre III

ÉTUDE DE LA DÉSORPTION DE L'HYDROGÈNE

Cette étude nous a permis de comparer les quantités d'hydrogène adsorbées à la surface des fers pyrophoriques selon qu'ils ont été préparés sous pression normale ou sous faible pression.

Nous avons utilisé un appareil muni d'un manomètre en quartz dont les déformations sont amplifiées optiquement et enregistrées, de manière à mettre en évidence de faibles variations de pression. Le coefficient d'amplification du dispositif d'enregistrement optique est de 9,7. Le schéma de cet appareil est représenté sur la Fig. 42. Les poudres de fer ont été préparées par réduction dans l'appareil AC 2 ci-dessus décrit à 290°C ; les pressions d'hydrogène en fin de réduction étaient respectivement de 710 mm (PN) et de 35 mm (BP). Les poudres sont ensuite transportées à l'abri de l'air, sous la pression finale d'hydrogène, jusque dans le tube laboratoire où elles sont chauffées en vue de suivre la désorption de l'hydrogène. Le tube laboratoire est adaptable sur l'appareil AC 2 par le rodage situé en bout de l'appendice A ; cet appendice est scellé et le tube mis en place sur l'appareil à manomètre enregistreur par l'intermédiaire du rodage R1. On fait le vide pendant 24 heures, et le tube laboratoire contenant la poudre est alors engagé dans le four que l'on chauffe selon une loi linéaire. Un ballon rempli de P_2O_5 et isolable par un robinet permet, le cas échéant, d'éliminer la vapeur d'eau. Pour chaque essai, on a utilisé environ 1,1 g de fer obtenu à partir de l'oxyde Ox 11 (cf. Tableau I). Le volume total de l'appareil a été préalablement déterminé et trouvé égal à 555 cm³.

Les courbes de désorption réalisées pour des fers PN et BP chauffés à 170°/heure jusqu'à 800°C sont représentées sur la Fig. 43 (courbes 1 et 2). Elles mettent en évidence :

1° que la désorption de l'hydrogène s'effectue en deux étapes, séparées par un net ralentissement entre 300 et 470°C ; la première étape commence vers 100°C ; la seconde se prolonge à haute température mais devient assez lente à partir de 600°C.

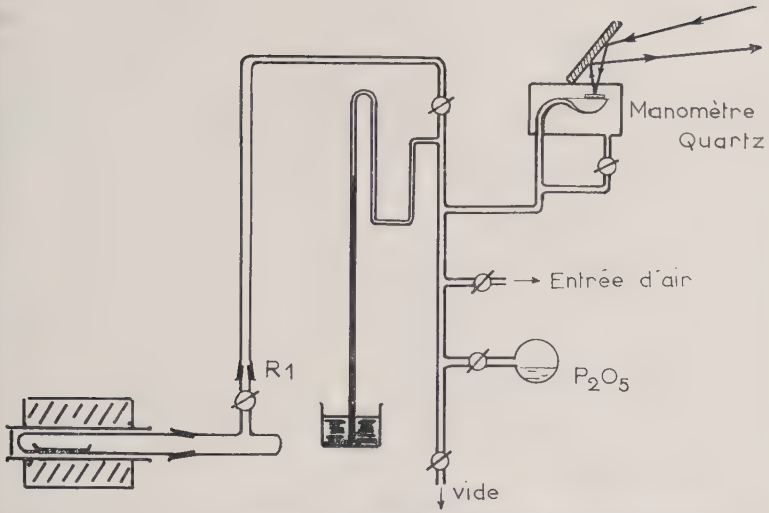


Fig. 42. — Appareil à manomètre enregistreur pour l'étude de la désorption de l'hydrogène.

2° que les fers PN sont plus chargés en hydrogène que les fers BP :

$\Delta p \overset{800°}{}_{PN} = 9{,}9$ mm ; $\Delta p \overset{800°}{}_{BP} = 6{,}9$ mm soit respectivement 6,75 et 4,7 cm³ d'hydrogène à température et pression normales.

Il fallait en outre identifier le gaz dégagé comme étant bien de l'hydrogène ; cette vérification a été effectuée en faisant pénétrer dans l'appareil ramené à la température ambiante une petite quantité d'oxygène pur ; le fer est transporté hors du tube laboratoire et celui-ci à nouveau engagé dans le four maintenu à 800° ; il se produit alors une inflammation du mélange H_2-O_2 (flamme claire) et la pression commence à diminuer progressivement par absorption de la vapeur d'eau ainsi formée dans le ballon de P_2O_5 mis au préalable en communication avec l'appareil ; la diffusion se faisant très lentement à travers tout l'appareil, cette absorption demande au moins 24 heures.

On peut vérifier sur l'enregistrement photographique que la quantité d'oxygène consommée dans chaque expérience correspond à la quantité d'hydrogène calculée

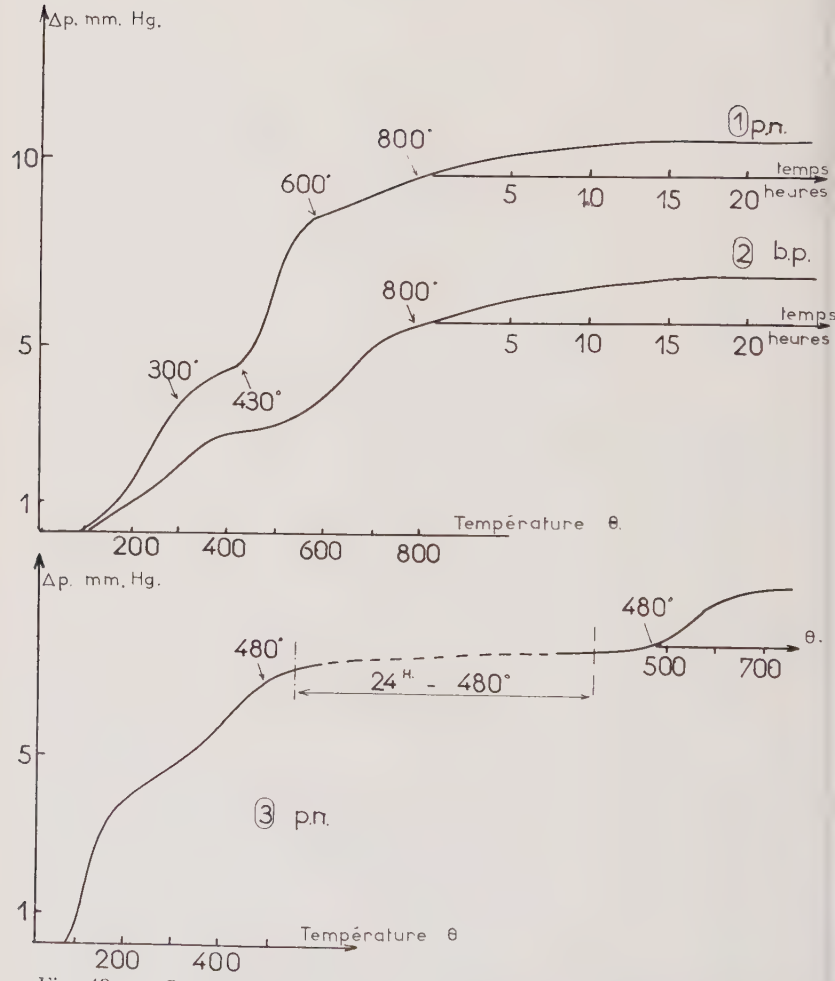


Fig. 43. — Courbes de désorption de l'hydrogène (chauffage à 170°/h) :
1. fer réduit 290° p.n. ;
2. fer réduit 290° b.p. ;
3. fer réduit 290° p.n. ; régulation 24 h/480°.

d'après la variation de pression observée pendant la désorption (à 5 % près environ).

Nous avons repris l'expérience de désorption sur un fer PN en limitant la montée en température à 480° et en maintenant le four à cette température pendant 24 heures

avant de reprendre le chauffage jusqu'à 800° ; cet essai a montré que durant le traitement isotherme à 480°, la pression cessait de croître et tendait rapidement vers une limite, très inférieure à celle atteinte dans l'expérience précédente ; la pression croit de nouveau lorsqu'on reprend le chauffage (Fig. 43, courbe 3).

Nous tirons de cette étude les conclusions suivantes :

1° *l'hydrogène forme avec les fers pyrophoriques lors de leur préparation des liaisons suffisamment solides pour n'être rompues que par des traitements à haute température ; on peut alors parler d'une véritable chimisorption ;*

2° *cette chimisorption est d'autant plus importante que la pression d'hydrogène utilisée pour la réduction de l'oxyde de fer est plus élevée ;*

3° *à chaque température semble correspondre un équilibre de désorption que l'on ne peut déplacer même en prolongeant le traitement de dégazage.*

Chapitre IV

ÉTUDE DILATOMÉTRIQUE DES POUDRES DE FER

A) Généralités

La grande variation de la surface spécifique, de la réactivité chimique et de l'activité catalytique des poudres de fer pyrophorique au cours de leur évolution thermique nous a conduit à en étudier le comportement dilatométrique. TAMANN et NIKITIN avaient déjà relié la disparition de la pyrophoricité à un frittage des grains des poudres métalliques lors du recuit. Il apparaissait donc logique d'utiliser la méthode dilatométrique pour étudier cette évolution.

Le frittage des poudres de fer est un phénomène bien connu des métallurgistes et soumis depuis peu à une analyse systématique, mais les études entreprises portent essentiellement sur des poudres commerciales peu réactives (stables à l'air en particulier), type fer ex-carbonyle (73), et se situent dans un domaine de température (au-dessus de 700°C en général) très différent de celui où nous observons les variations de réactivité. Nous avons donc étendu l'application de la méthode dilatométrique, utilisée avec succès pour l'analyse du frittage de haute température, au domaine des basses températures (inférieures à 600°C) et aux fers pyrophoriques.

Nous exposerons les résultats de notre étude selon le plan suivant :

1° description de l'appareillage et de la méthode expérimentale utilisée ;

2° comportement dilatométrique des poudres de fer au cours de traitements en chauffage selon une loi linéaire dans le domaine α ;

3° comportement dilatométrique des poudres de fer au cours de traitements en chauffage isotherme (en-dessous de 700°C) ;

4° description micrographique des échantillons après traitement dilatométrique ;

5° discussion des résultats obtenus.

Tout au long de cette étude, nous prendrons comme point de comparaison le comportement dilatométrique de poudres de fer ex-carbonyle, décrit précédemment par CIZERON (73).

B) Appareillage et méthode expérimentale

Nous avons utilisé deux dilatomètres CHEVENARD à enregistrement photographique sur lesquels sont adaptés des circuits étanches, de façon à pouvoir opérer sous atmosphère d'hydrogène en circulation ou sous vide (2 à 5.10^{-6} mm de mercure). La description détaillée de ces dilatomètres a été faite par CIZERON et nous ne reviendrons que sur les dispositifs ayant fait l'objet de modifications.

L'hydrogène est purifié dans le circuit de purification déjà décrit pour l'appareil à réduction (Fig. 6) ; l'efficacité de ce circuit a été vérifiée en chauffant un échantillon de fer ex-carbonyle pendant deux heures à 900°C dans l'hydrogène ainsi traité ; la surface du fer est ensuite examinée au microscope métallographique (grossissement 300) ; aucune modification de cette surface n'étant apparue, on peut conclure à la pureté du gaz utilisé (< 0,03 % d'oxygène).

Le dilatomètre sous hydrogène a été équipé soit d'une tête à amplification 300/150, soit d'une tête à amplification 75/150 ; le dilatomètre sous vide a été utilisé avec la tête 300/150.

Afin de conserver aux poudres de fer pyrophorique toute leur réactivité, il a fallu effectuer les préparations entièrement à l'abri de l'air. Les poudres de fer sont recueillies dans l'appareil à circulation, où elles ont été préparées, dans des ampoules de pyrex scellées sous vide. Ces ampoules sont alors introduites dans une boîte à gants étanche, maintenue en légère surpression d'argon ; cette boîte à gants communique avec l'extérieur par l'intermédiaire d'un sas où on peut faire le vide afin d'éliminer tout risque de pollution de l'enceinte lors de l'introduction des échantillons. A l'intérieur de la boîte à gants, les ampoules sont brisées et les poudres de fer comprimées dans une matrice dite « flottante » à l'aide d'une presse

hydraulique de capacité 30 T ; la pression est appliquée sur la poudre au moyen de deux poinçons, supérieur et inférieur ; la matrice et les poinçons sont en acier spécialement traité. On obtient ainsi un pallélipipède de dimensions 7,56 × 5,38 × e en mm, l'épaisseur de l'aggloméré dépendant de la quantité de poudre et de la pression exercée. Nous avons utilisé en général 800 mg de fer pour mettre en forme chaque comprimé et la pression totale exercée était de 6 T, soit 15 T/cm² comme pression réelle à la surface du comprimé.

Après compression, et toujours dans la boîte à gants, les échantillons sont placés dans des flacons étanches et ainsi maintenus en atmosphère d'argon (car ils sont encore pyrophoriques) jusqu'à leur mise en place dans le dilatomètre ; durant cette mise en place un courant protecteur d'azote limite très suffisamment le contact avec l'air ambiant.

Le comportement dilatométrique a été étudié perpendiculairement à la direction de compresssion ; des études antérieures ont en effet montré que parallèlement à cette direction les variations dimensionnelles sont plus faibles. Dans tous les cas, la pression exercée par les poussoirs de silice sur l'échantillon a été réglée en-dessous de 2 g/mm².

L'enregistrement des variations dimensionnelles des comprimés a été effectué en fonction de la température pour l'étude en chauffage suivant une loi linéaire, ou en fonction du temps pour l'étude en chauffage isotherme. Dans le premier cas, un étalon PYROS, dont la dilatation est enregistrée suivant l'axe vertical (K = 300) permet de repérer les températures ; la variation de longueur de l'échantillon est enregistrée suivant l'axe horizontal (K = 150). Dans le second cas, le chassis portant la plaque photographique est animé d'un mouvement de translation uniforme, ce qui permet d'enregistrer en abscisse un déplacement proportionnel au temps et de tracer la courbe donnant la variation de longueur (enregistrée en ordonnée K = 75) en fonction du temps (châssis pour essais isothermes).

C) Observations en chauffage selon une loi linéaire

Le comportement des poudres de fer a été étudié au cours de chauffages à 170°/h jusqu'à 900°C sous courant

d'hydrogène de 1,5 l/h environ. Nous avons préparé successivement des comprimés provenant :

— de poudres obtenues par réduction de l'oxyde Ox 11 (cf. tableau I) sous pression normale dans l'appareil à réduction (Fig. 6) à diverses températures (300° à 620°) ;

— de poudres obtenues par réduction de l'oxyde Ox 11 sous pression normale et sous basse pression à 300°C dans l'appareil à circulation AC 2 (Fig. 39, Hors-texte VII).

Le comportement dilatométrique de ces échantillons, traduit par les courbes des Fig. 44 et 45 a mis en évidence les résultats suivants :

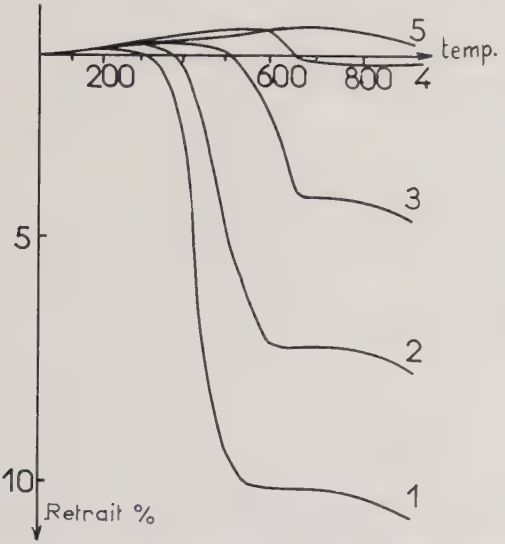


Fig. 44. — Courbes de retrait en chauffage à 170°/h : influence de la température de préparation du fer :
1 : 300° – 2 : 400° – 3 : 500° – 4 : 600° – 5 : fer ex-carbonyle

1° *les fers, préparés par réduction thermique dans l'hydrogène à basse température à partir d'oxydes ferriques précipités, présentent entre* 150 *et* 600°C *une anomalie dilatométrique dont l'amplitude est d'autant plus grande que la température de préparation du fer était plus basse. Cette anomalie correspond à un retrait de l'échantillon (atteignant plus de* 10 % *pour les fers réduits à* 300°), *retrait dont la valeur est proportionnelle à la surface spécifique de la poudre d'origine* (Fig. 46).

Dans la même zone de température, les poudres de fer ex-carbonyle également comprimées à 15 T/cm² présentent une anomalie dilatométrique de très faible amplitude.

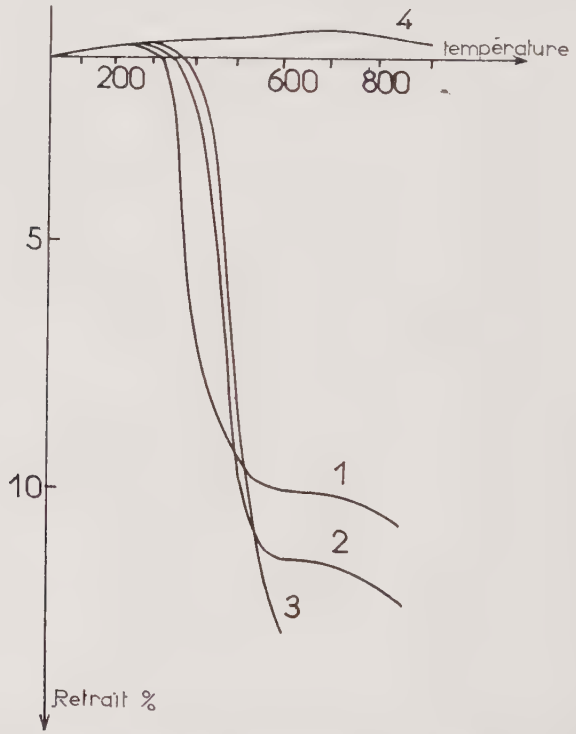


Fig. 45. — Courbes de retrait en chauffage à 170°/h : influence de la pression de préparation :
1 : 300° p.n. – 2 : 300° b.p. – 3 : 300° p.n. recuit sous vide – 4. fer ex-carbonyle.

2° la température à laquelle la vitesse de retrait devient notable s'élève en même temps que la température de préparation du fer et coïncide à peu près avec cette température ; elle s'élève également, pour une même température de préparation, lorsque le fer est obtenu sous faible pression d'hydrogène. *La cinétique du retrait semble donc en rapport direct avec la quantité d'hydrogène adsorbée à la surface de la poudre de fer* ;

3° les fers pyrophoriques, obtenus entre 300 et 500° inclusivement, présentent à partir de 700° le phénomène

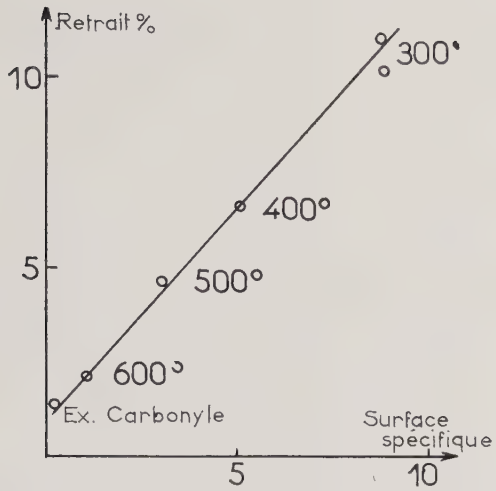


Fig. 46. — Variation du retrait en fonction de la surface spécifique de la poudre d'origine.

classique de frittage étudié par les métallurgistes ; par contre, ce phénomène disparaît pour les poudres de fer non pyrophoriques préparées par réduction dans l'hydrogène au-dessus de 600°C ;

4° si le chauffage est prolongé au delà de 900°, la transition A3 (fer $\alpha \rightarrow$ fer$_\gamma$) apparaît également et le retrait devient ensuite extrêmement lent en raison du grossissement considérable du grain. Si le frittage est en effet dû à la diffusion des lacunes aux joints de grains il est évident que le grossissement du grain s'opposera à ce mécanisme par diminution de la surface totale des joints et augmentation du trajet que les lacunes ont à parcourir.

Influence d'un recuit sous vide préalable de la poudre de fer

Cette influence a été étudiée sur des poudres de fer préparées à 300° sous pression normale et recuites sous vide pendant dix jours à la même température. Elles ont été ensuite comprimées sous 15 T/cm² dans les conditions habituelles.

La courbe de dilatométrie obtenue avec de tels échantillons fait apparaître un retard au phénomène de retrait de basse température par rapport aux courbes correspondant à des fers PN ou BP réduits à la même température

mais non recuits. La cinétique est peu changée mais on observe une légère augmentation du retrait total (Fig. 45, courbe 3).

Influence de la compression initiale de la poudre de fer

La valeur de la pression exercée, 15 T/cm², avait été choisie de façon à conserver les courbes de retrait dans les limites de la plaque d'enregistrement photographique, compte tenu de l'amplification de 150 utilisée pour ces expériences. Toutefois, nous avons fait des essais comparatifs sur une poudre de fer préparée à 400°C sous pression normale et comprimée soit sous 15 T/cm², soit sous 8 T/cm²; la Fig 47 montre les courbes obtenues avec ces échantillons : *lorsque la pression appliquée initialement à la poudre diminue, le retrait augmente considérablement et la vitesse*

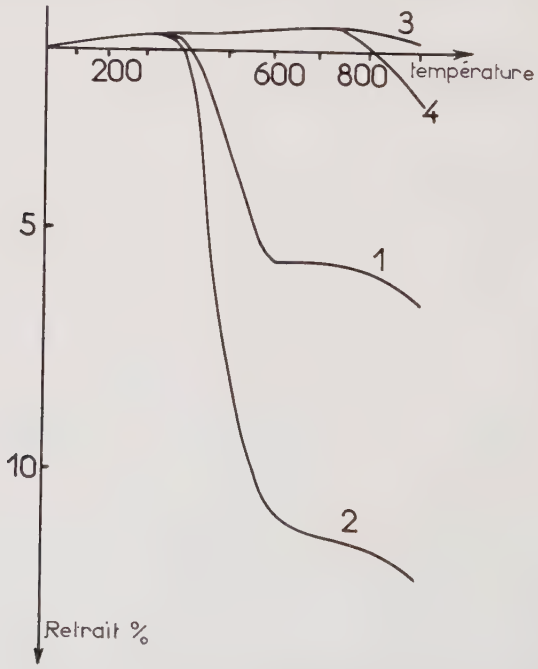


Fig. 47. — Courbes de retrait en chauffage à 170°/h : influence de la compression initiale :
1. fer 400° comprimé sous 15 T/cm² ;
2. fer 400° comprimé sous 8 T/cm² ;
3. fer ex-carbonyle comprimé sous 15 T/cm² ;
4. fer ex-carbonyle comprimé sous 10 T/cm².

de retrait croît légèrement ; cependant l'allure générale du phénomène reste inchangée.

Sur la même figure sont représentées les courbes de retrait de poudres de fer ex-carbonyle comprimées à 10 et 15 T/cm².

Courbes enregistrées au cours de traitements sous vide

Etant donné le rapport apparent entre la quantité d'hydrogène adsorbé à la surface de la poudre de fer et la cinétique du retrait observé, il semblait logique de vérifier si la présence d'une atmosphère d'hydrogène au cours du traitement dilatométrique pouvait influencer le phénomène décrit. Aussi avons-nous réalisé quelques essais dans

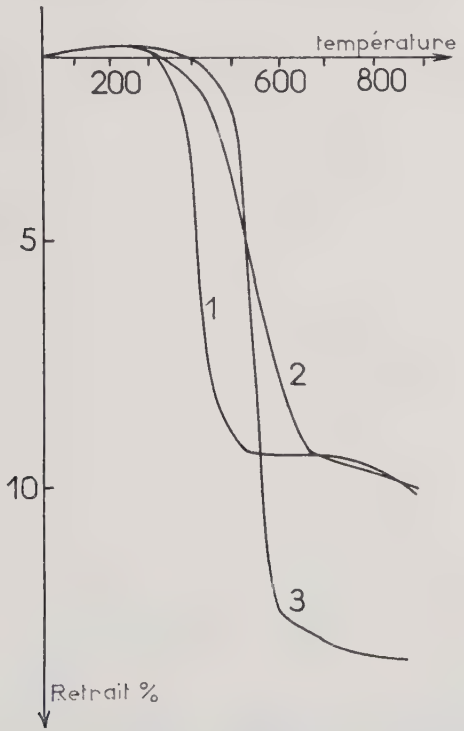


Fig. 48. — Courbes de retrait en chauffage à 170°/h : influence de l'atmosphère de traitement :
1. sous hydrogène ;
2. sous vide primaire (10^{-2} mm Hg) ;
3. sous vide secondaire (10^{-5} mm Hg).

le dilatomètre sous vide, soit sous vide primaire (10^{-2}mm de mercure environ), soit sous vide secondaire (2 à 5.10^{-6}mm de mercure). Ces expériences ont été faites avec des poudres de fer préparées par réduction à 300°C sous pression normale, toujours à partir de l'oxyde Ox 11, et comprimées à 15 T/cm².

L'examen des courbes de retrait (Fig. 48) fait apparaître que l'absence d'atmosphère gazeuse retarde le phénomène de retrait mais augmente son intensité ; la courbe correspondant à un traitement sous vide primaire traduit l'influence perturbatrice de l'oxygène (dans ce cas en effet, l'échantillon subit une oxydation importante durant le traitement) qui diminue la vitesse du retrait et également son amplitude.

***

Ayant ainsi observé l'importance de l'anomalie dilatométrique nous avons essayé de préciser le mécanisme du retrait. Nous nous bornerons à exposer ici les résultats principaux obtenus, tout en poursuivant par ailleurs l'analyse précise de ce phénomène.

D'ores et déjà, nous pouvons dire que l'*amplitude du retrait est directement liée à la surface spécifique de la poudre d'origine et constitue ainsi une appréciation quantitative de cette surface ; la vitesse de retrait au contraire et sa variation en fonction de la température ou de la pression de préparation de la poudre de fer semblent fournir une appréciation qualitative des propriétés de surface des particules de la poudre :* l'histoire antérieure de cette surface (pression de préparation, recuit, présence ou absence d'une atmosphère d'hydrogène pendant le frittage) intervient de façon prépondérante.

Afin de préciser ces données, nous avons :

— d'une part effectué l'étude isotherme du phénomène sous hydrogène et sous vide ;

— d'autre part observé au microscope métallographique la structure des échantillons après traitement dilatométrique.

D) **Observations en chauffage isotherme**

Tous les essais, dont la description suit, ont été réalisés sur des poudres de fer préparées par réduction complète

à 300°C sous pression normale pendant 24 heures de l'oxyde Ox 11 et comprimées à 15 T/cm² selon la technique habituelle. Deux séries d'expériences ont été faites, sous vide et sous hydrogène. Dans les deux cas, la durée du traitement à la température choisie était de 24 heures. Le choix des températures a été fait de manière à analyser dans toute son étendue l'anomalie dilatométrique apparue lors de l'étude en chauffage selon une loi linéaire.

1° *Sous hydrogène*

Pour ces essais, on a utilisé la tête dilatométrique d'amplification 75/150 afin de rester dans les limites de la plaque d'enregistrement (13 × 18) ; les déplacements en abscisse sont proportionnels au temps d'après le mouvement du châssis pour essais isothermes.

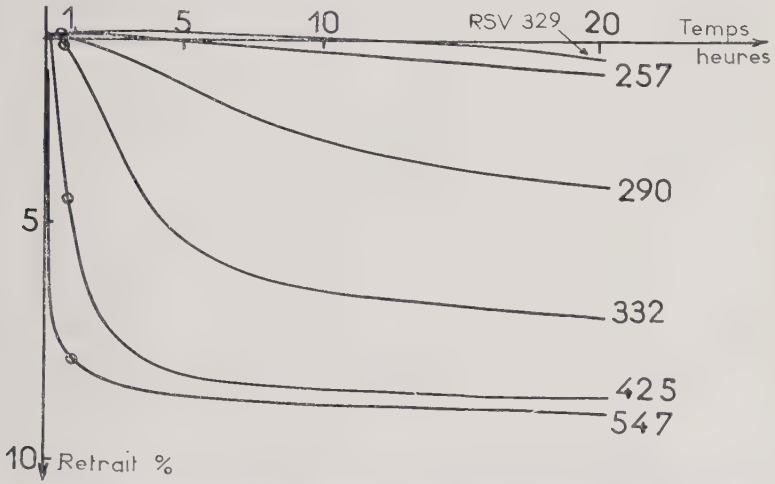


Fig. 49. — Courbes de retrait isotherme sous hydrogène (fer réduit 300° p.n., comprimé sous 15 T/cm²).
Le ° indique l'origine du traitement isotherme.

La Fig. 49 rassemble les courbes de retrait isotherme obtenues sous courant d'hydrogène de 1,5 l/h environ entre 250 et 550°C. Dans ces expériences, le four, préchauffé pendant 4 heures à la température choisie pour le traitement, est mis en place rapidement ; l'équilibre de température dans le tube est alors atteint en moins d'une demi-heure ; l'origine du traitement isotherme est indiquée sur les courbes ; on voit que, dès 547°, dans les conditions

expérimentales adoptées, le retrait de l'échantillon est pratiquement terminé au moment où celui-ci atteint la température de régulation, et le mécanisme du frittage se trouve stoppé.

Un recuit sous vide préalable de la poudre de fer avant compression (trois jours à 300°) ralentit considérablement le phénomène (courbe RSV de la Fig. 49). Cette observation confirme celles faites lors des traitements en chauffage selon une loi linéaire.

2° *Sous vide*

L'étude en chauffage selon une loi linéaire a montré que le phénomène de retrait apparaissait sous vide avec une vitesse appréciable à température plus élevée que sous hydrogène. Les essais dans le dilatomètre sous vide ont donc été effectués entre 450 et 640°C. Pour ces expériences on a utilisé la tête 300/150, le châssis isotherme de l'appareil permettant d'utiliser une plaque photographique 24 × 30 pour l'enregistrement. D'autre part, la montée en température jusqu'à celle choisie pour le traitement isotherme a lieu suivant une loi linéaire (160°/h) ; comme dans le cas précédent, on a indiqué sur les courbes, représentées sur la Fig. 50, l'origine du traitement isotherme.

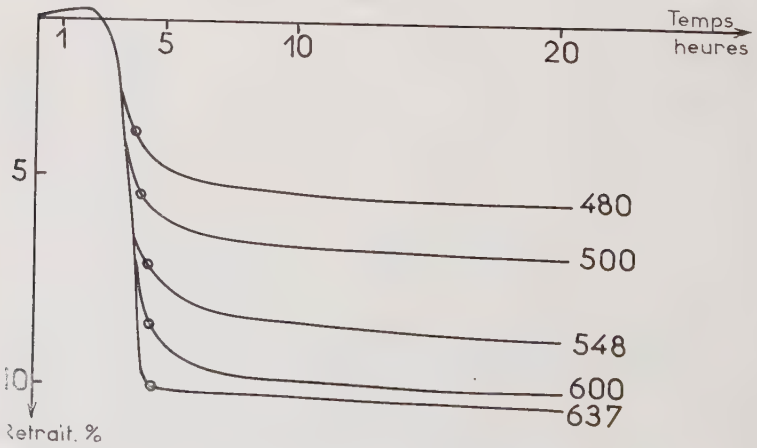


Fig. 50. — Courbes de retrait isotherme sous vide (fer réduit à 300° p.n., comprimé sous 15 T/cm²).
Le ° indique l'origine du traitement isotherme.

Les figures 49 et 50 ont été faites à la même échelle pour en faciliter la comparaison.

Nous avons vérifié que les vitesses de chauffage différentes dans les expériences sous vide et sous hydrogène ne gênaient pas la comparaison des faisceaux de courbes obtenus. Quelques essais ont été effectués sous hydrogène en adoptant une loi de chauffe linéaire identique à celle utilisée dans le dilatomètre sous vide pour atteindre la température de régulation ; les résultats obtenus précédemment n'ont pas été modifiés ; seule la partie initiale de la courbe jusqu'à l'origine de l'isotherme est légèrement perturbée.

3° *Analyse des résultats*

Nous avons appliqué aux faisceaux de courbes précédents la méthode d'analyse différentielle, déjà utilisée avec succès par CIZERON (loc. cit) et sur les détails de laquelle nous ne reviendrons pas. Nous nous contenterons d'en rappeler les principes généraux.

L'allure des courbes obtenues permet de leur attribuer pour leur partie initiale une équation de la forme $L = L_0 + Kt^n$ (courbe de type parabolique), L désignant le retrait à l'instant t, L_0 le retrait à l'instant initial du traitement isotherme, K et n étant des coefficients ($n > 0$), et pour leur partie finale une équation de la forme $L = L_\infty - K' t^{n'}$, L_∞ étant le retrait maximum vers lequel L tend asymptotiquement ($n' < 0$). La méthode d'analyse différentielle permet de déterminer les coefficients K et n, K' et n' à partir des courbes expérimentales sans que l'origine exacte de la courbe soit connue.

Les coefficients K et K' étant obtenus, il est ensuite possible de calculer les énergies d'activation intervenant dans ces phénomènes. Le frittage peut en effet être rapporté au déplacement des atomes du métal ; nous admettrons que ces atomes se répartissent en niveaux d'énergie selon la loi de distribution de MAXWELL-BOLTZMANN et que leur déplacement est activé thermiquement. Dans ces conditions, la fraction des atomes qui, à chaque instant, sera élevée à l'état d'énergie Q, Q étant l'énergie d'activation, sera proportionnelle à $e^{-Q/RT}$. Le déplacement que nous mesurons sera alors lié au temps par une relation de la forme

$$L = L_0 + k\ (te^{-Q/RT})^n \qquad L = L_\infty + k'\ (te^{-Q'/RT})^{n'}$$

Dans ces équations, les coefficients k et k' sont alors indépendants de la température. Par comparaison avec les premières équations déduites de l'expérience, on obtient :

$$K = ke^{-nQ/RT} \qquad \text{et } K' = k'e^{-n'Q'/RT}$$

donc

$$\text{Log}_e K = \text{Log}_e k - \frac{nQ}{RT} \qquad \text{Log}_e K' = \text{Log}_e k' - \frac{n'Q'}{RT}$$

En portant sur un graphique $(1\ n)\ \text{Log}_e K$ en fonction de 1/T, on doit obtenir une droite de pente égale à -Q/R si le phénomène présente effectivement une énergie d'activation.

TABLEAU VII

a) Sous hydrogène :

T°	K	n	Q	K'	n'	L_∞	Q'
563	0,085	6/5		199		42,2	
605	0,615	6/5	20.400	99,5	-1/2	48,7	17.000
698	6,75	6/5		47		63,5	
820				19,9		71,8	

b) Sous vide :

754	3,25			8,3		63,9	
769	3,62	+ 2/5	16.000	7,2	-2/5	71,8	14.000
821	4,37			6,2		89	
875	5,88			5.0		105	

Nous avons effectué ces calculs et tracé les graphiques correspondants pour les différents essais mentionnés précédemment. Les énergies d'activation trouvées sont reportées dans le tableau VII ainsi que les coefficients K, K', n et n' et les valeurs de L_∞ rapportées à la longueur initiale de l'échantillon. La Fig. 51 montre d'autre part la variation de $(1\ n)\ \text{Log}_e K$ en fonction de 1/T.

Ces résultats font apparaître que :

– les valeurs que nous trouvons pour les énergies d'activation sont très inférieures à celles obtenues par CIZERON pour le frittage du fer ex-carbonyle à haute température ;

– les coefficients n correspondant à la branche parabolique des courbes dilatométriques tracées au cours des traitements sous hydrogène sont supérieurs à 1 ; ceux cor-

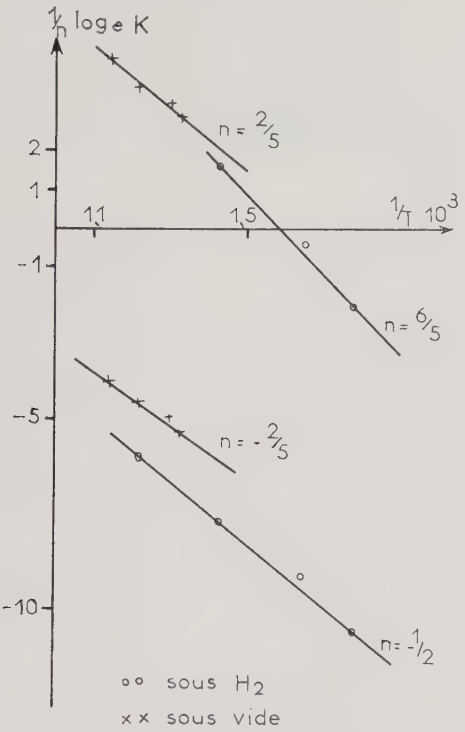


Fig. 51 — Détermination de l'énergie d'activation des phénomènes de retrait

respondant à des courbes tracées au cours de traitements sous vide et les coefficients n' ont au contraire des valeurs comparables à celles trouvées par CIZERON

$$(n = 2/5,\ 1/3,\ 1/5\ ; \qquad n' = -\frac{1}{2})\ ;$$

— les asymptotes L_∞ se situent dans l'ordre des températures.

E) **Observations micrographiques**

Après traitement au dilatomètre, les échantillons de fer ont été systématiquement examinés au microscope métallographique ; ces observations ont été faites :

— soit après un simple polissage mécanique ;

— soit après polissage et attaque de la surface polie mécaniquement par une solution de Nital à 3 % (acide nitrique dans l'alcool) ;

— soit après polissage et recuit sous hydrogène pendant une heure à 800° ; ces deux derniers traitements ont pour but de faire apparaître les joints de grains par attaque chimique ou thermique.

Nous étudierons la structure micrographique des échantillons après frittage ;

— d'une part en fonction de la méthode de préparation de la poudre, le traitement dilatométrique appliqué restant toujours le même (chauffage suivant une loi linéaire à 170°/h jusqu'à 900°) ;

— d'autre part, pour une même poudre, en fonction du traitement isotherme subi dans le dilatomètre.

L'observation micrographique nous renseignera sur la taille des grains, la dimension et le nombre des pores, la répartition des pores dans la masse.

Echantillons chauffés jusqu'à 900° *à la vitesse de* 170°/*h*

Les examens micrographiques ont été effectués après refroidissement à 20°, une fois la température de 900° atteinte ; les différentes structures micrographiques observées sont rassemblées Fig 52 (Hors-texte VIII). On peut en déduire les principaux résultats suivants :

1° la porosité du fritté obtenu après traitement thermique décroît lorsque la température de préparation de la poudre de départ est plus élevée ; la porosité d'un fritté de fer ex-carbonyle, pris comme élément de comparaison et traité dans les mêmes conditions, est nettement plus faible (Fig. 52-1 à 5) ;

2° dans nos échantillons, on constate que la porosité est d'autant moins importante que l'on se déplace du cœur vers les bords ; ce fait est particulièrement notable pour les fers préparés à basse température (Fig. 52-1 et 6) ;

3° il apparaît dans les échantillons de fers préparés à basse température (300°) des fissures d'assez grandes dimensions (ou pores interconnectés) et dont la morphologie est très irrégulière ; par contre, les pores présents dans le fritté de fer ex-carbonyle sont très petits et de contour sensiblement circulaire (Fig. 52-1 et 5) ;

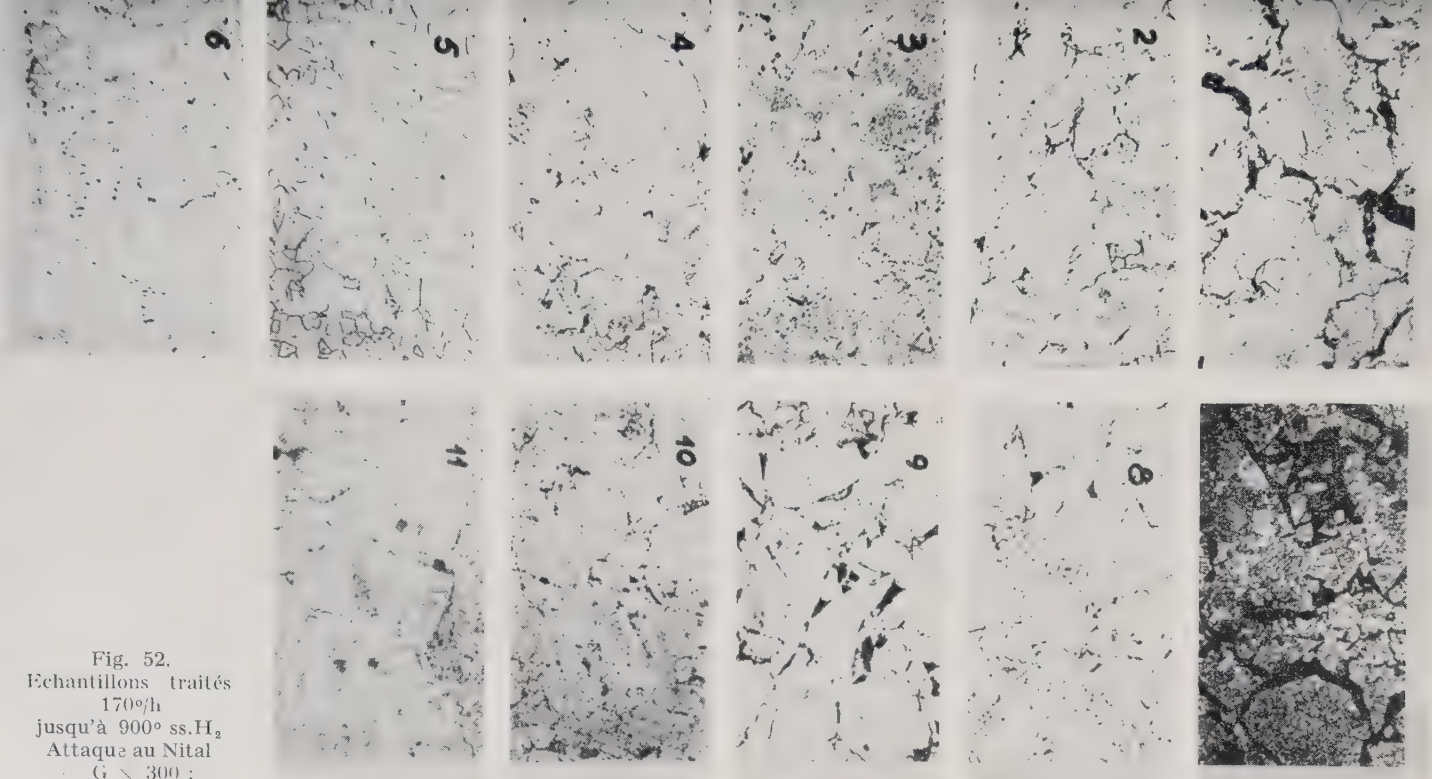


Fig. 52.
Echantillons traités 170°/h jusqu'à 900° ss.H_2
Attaque au Nital
G × 300 :

1. fer réduit 300° (centre)
2. fer réduit 400° (—)
3. fer réduit 500° (—)
4. fer réduit 600° (centre)
5. fer ex-carbonyle (- -)
6. fer réduit 300° (bord)
7. fer réduit 300° (centre) — attaque au nital prolongée
8. fer réduit 400° — 15 T/cm²
9. fer réduit 400° — 8 T/cm²
10. fer réduit 300° b.p.
11. fer réduit 300° recuit s^s/vide.

4° la taille des grains observés est très différente selon que l'on est parti d'une poudre préparée à une température inférieure ou supérieure à 600°. Les frittés élaborés à partir de poudres réduites à basse température contiennent les grains les plus petits. Il est d'ailleurs nécessaire, pour mettre ces grains en évidence, de procéder à une attaque chimique prolongée (Fig. 52-7) ;

5° la proportion des pores contenus dans le fritté diminue fortement lorsque la pression utilisée pour la mise en forme des échantillons est plus grande (Fig. 52-8 et 9) ;

6° la porosité du fritté décroît lorsque la poudre a été préparée sous faible pression d'hydrogène ou soumise à un recuit préalable sous vide à une température égale ou supérieure à celle où elle a été préparée (Fig. 52-10 et 11).

Echantillons examinés après un traitement isotherme

Les échantillons examinés ici correspondent tous à des poudres de fer préparées à 300° sous pression normale et comprimées sous 15 T/cm². Les examens micrographiques ont été effectués après refroidissement à 20° une fois le traitement thermique achevé. Les structures micrographiques observées sont rassemblées dans les Fig. 53 et 54 (Hors-texte IX et X) ; elles mettent en évidence les résultats suivants :

1° traitements sous vide : la porosité est d'autant plus faible que la température du traitement isotherme est plus élevée (Fig. 53-1 à 4) ; les échantillons obtenus après ces traitements étant pyrophoriques, le processus classique d'attaque au nital ou d'attaque thermique sous hydrogène ne donne pas de résultats satisfaisants ; en effet ces échantillons s'oxydent dès leur sortie de l'enceinte à vide et l'oxyde formé ne permet pas d'observations correctes ; nous ne pouvons présenter que des micrographies correspondant à des échantillons polis mécaniquement. L'observation à fort grossissement montre toutefois que les frittés traités en-dessous de 600° ne contiennent que des grains petits ou de taille moyenne (Fig. 53-5) ;

2° traitements sous hydrogène : pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, l'attaque au nital ou l'attaque thermique sous hydrogène ne révèlent pas nettement la structure micrographique ; de plus on peut

objecter que le recuit sous hydrogène à 800° est susceptible de modifier de façon notable la structure (deux échantillons ont été soumis à un recuit ménagé sous hydrogène à 800° pendant une heure après traitement dilatométrique respectivement à 315 et 400° ; les clichés de la Fig. 54-5 et 6 montrent toutefois que ce traitement ne suffit pas à faire varier la finesse du grain). Nous avons donc essentiellement porté notre attention sur la variation de la porosité en fonction de la température du traitement isotherme effectué. L'examen des micrographies fait apparaître que cette porosité :

— diminue lorsque la température de l'essai isotherme varie de 257 à 290° (Fig. 54-1 et 2) ;

— varie peu lorsque la température du traitement passe de 290 à 425° (Fig. 54-2 et 3) ;

— diminue par contre de façon caractéristique lorsque la température de traitement s'élève jusqu'à 547° (Fig. 54-4)

En dernier lieu, il est important de souligner que toutes les micrographies correspondant aux échantillons ayant subi un traitement isotherme ne montrent ni fissures ni pores de grandes dimensions, à la différence de ceux chauffés de 20 à 900° à la vitesse de 170°/h.

F) **Discussion des résultats**

Les expériences de dilatomètrie effectuées sur les fers pyrophoriques font donc apparaître un phénomène de retrait très important dès les basses températures. D'après les mesures effectuées par LEYMONIE (74) au moyen de traceurs radio-actifs, les coefficients d'autodiffusion en volume et intergranulaire du fer ont des valeurs d'autant plus faibles que la température est plus basse (1.10^{-12} à 775° ; $17{,}5.10^{-12}$ à 900°). Une extrapolation pour les températures inférieures à 600° montre que l'explication du frittage que nous observons par les phénomènes de diffusion est peu vraisemblable. Les chaleurs d'activation que nous avons calculées à partir des données expérimentales sont d'ailleurs beaucoup plus faibles que celles correspondant aux mécanismes de diffusion par lesquels CIZERON a expliqué le frittage entre 700 et 910° (40 000 à 75 000 calories/mole). Il est vraisemblable que ce mécanisme de diffusion intervient pour nos fers au-dessus de 700°.

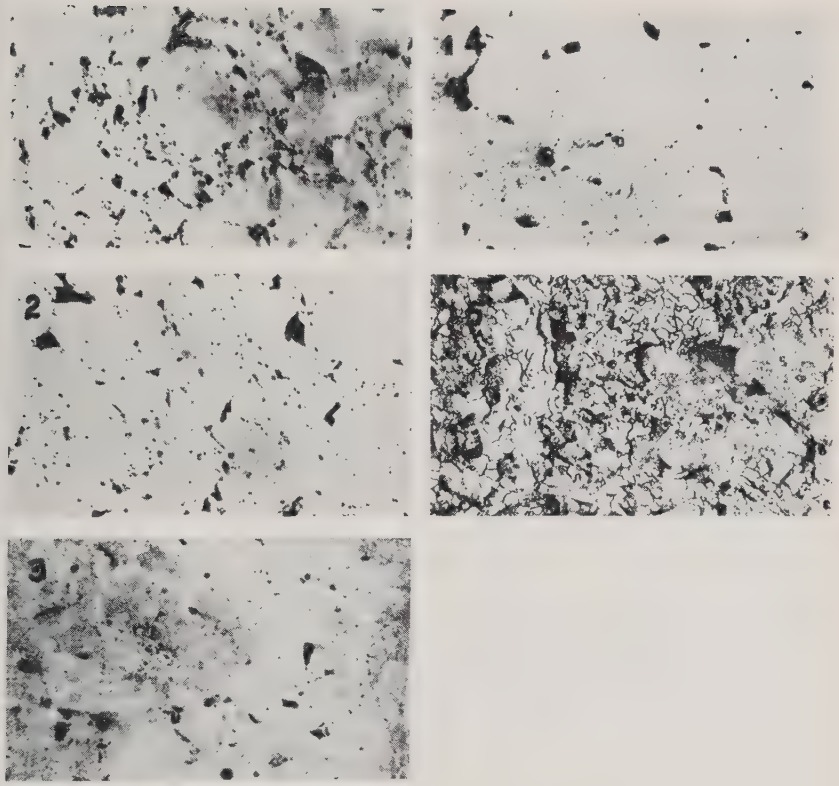


Fig. 53. — Echantillons traités en chauffage isotherme sous vide (fer réduit
300° - 15 T/cm²) G × 300
1 : 480° ; 2 : 500° ; 3 : 548° ; 4 : 602° ; 5 : 548° recuit 1 h ss. H_2 à 800°

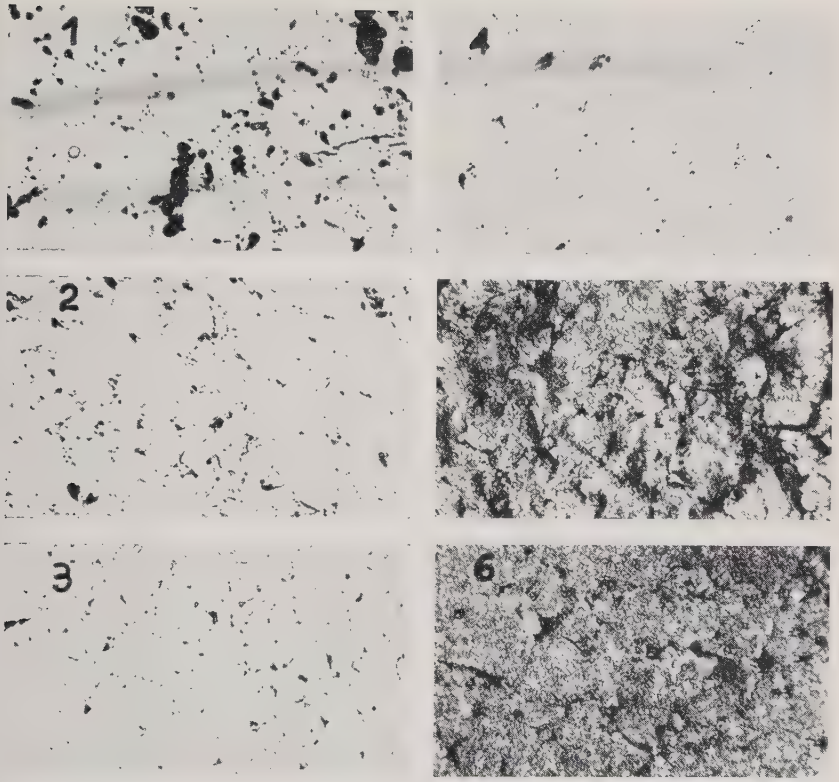


Fig. 54. — Echantillons traités en chauffage isotherme ss. H_2 (fer réduit : 300° — 15 T/cm²) G × 300

1 : 257° 5 : 315° (recuit ss. H_2 1h)
2 : 290° 6 : 400° (à 800°)
3 : 425°
4 : 547°

Toutefois les poudres non pyrophoriques préparées au-dessus de 600° subissent durant leur préparation une certaine recristallisation ; l'amplitude plus faible de l'anomalie dilatométrique de basse température et le ralentissement très net de la cinétique du frittage de haute température en ce qui les concerne (Fig. 44, courbe 4) sont probablement dus au grossissement du grain ; cette recristallisation est confirmée par l'observation micrographique ; elle entraîne une diminution de la surface des joints de grains, donc de la possibilité d'élimination des lacunes ; un phénomène analogue a déjà été observé lors de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. D'autre part la micrographie montre que les pores ne se localisent pas seulement aux joints de grains mais sont répartis dans toute la masse.

Les faibles valeurs trouvées pour les énergies d'activation relatives aux mécanismes que nous étudions (cf. tableau VII) pouvaient faire supposer qu'il s'agissait d'un phénomène de diffusion superficielle ; il existe peu de données concernant ce type de diffusion dans le cas du fer, mais d'après les résultats publiés pour le cuivre, les énergies d'activation devraient être de l'ordre de 30 000 calories/mole, valeur nettement plus élevée que celles que nous observons. D'autre part la diffusion superficielle ne saurait conduire à un retrait mesurable mais peut être seulement responsable d'une sphéroïdisation des pores.

Il semble donc que le phénomène mis en évidence ne saurait être décrit par aucun des mécanismes invoqués jusqu'à présent pour expliquer le frittage.

La valeur de l'énergie d'activation serait aussi compatible avec l'existence d'une réaction chimique, par exemple la réduction par l'hydrogène des dernières traces d'oxyde contenues dans le comprimé de fer ; toutefois cette hypothèse est infirmée par deux remarques :

— on ne fait pas varier le retrait en changeant la masse du comprimé (augmentation de l'épaisseur) ; or une réaction chimique devrait se traduire alors par une variation d'amplitude du phénomène ;

— les observations que nous avons faites sous vide ne permettent pas à l'hypothèse de la réduction d'expliquer totalement le retrait, étant donné l'absence même d'atmosphère réductrice.

Il est cependant possible que la réduction des dernières traces d'oxyde par l'hydrogène qui constitue l'atmosphère de frittage se superpose au retrait et en modifie quelque peu la cinétique, et que ceci soit à l'origine des variations observées sur la valeur des coefficients n relatifs aux essais sous hydrogène.

Nous regrouperons les principaux faits caractérisant le phénomène comme suit :

1° *un processus de retrait apparaît à une température voisine de celle de la préparation de la poudre ;*

2° *le retrait est d'autant plus important que la poudre de départ a une surface spécifique plus grande, et une densité à l'hélium plus faible (cf. 3e partie, chapitre II, B) ;*

3° *la cinétique du retrait semble accélérée par la présence d'hydrogène ;* ceci se traduit par un décalage de la température à laquelle débute le retrait selon que l'on opère sous vide ou sous hydrogène ; pour une même température de traitement, le retrait est beaucoup plus important sous hydrogène que sous vide ; nous étions d'ailleurs arrivés à une conclusion similaire en étudiant des poudres ayant subi un recuit préalable sous vide ;

4° *plus la poudre initiale est chargée en hydrogène, plus la porosité finale obtenue est grande, pour des conditions expérimentales données.* Il faut toutefois nuancer cette dernière observation car il est apparu dans quelques expériences réalisées sur des fers préparés sous basse pression d'hydrogène qu'un retrait initialement très rapide pouvait entraîner la formation de grandes fissures qui ne s'éliminaient ensuite que très difficilement ; il est bon de rappeler que ces fissures ne se forment quasiment jamais au cours des traitements isothermes pour lesquels le retrait est beaucoup plus progressif.

Ces remarques nous conduisent à faire l'hypothèse qu'à l'origine du traitement dilatométrique, les atomes de fer se trouvent dans un état activé ; le retrait exige un transfert de matière et nous pouvons imaginer un mécanisme tel que celui représenté par le schéma de la Fig. 55 : *deux atomes d'hydrogène chimisorbés sur des atomes de fer voisins s'unissent pour former une molécule H_2 qui s'éloigne ; la rupture des liaisons de chimisorption laisse les atomes de fer dans un état activé qui leur permet de se rapprocher l'un de l'autre et de former une nouvelle liaison ; ainsi se trouverait*

expliqué la formation des ponts qui constitue le premier stade du frittage. La cinétique du frittage se trouverait accélérée en présence d'hydrogène, le mécanisme pouvant se répéter dans la mesure où il existe des sites de chimisorption libres ; tant que ces conditions sont respectées, l'hydrogène a peu tendance à diffuser vers l'extérieur de l'échantillon. Au contraire, sous vide, comme la majeure partie des atomes H adsorbés sur le fer est éliminée, le processus de formation des ponts est beaucoup plus lent.

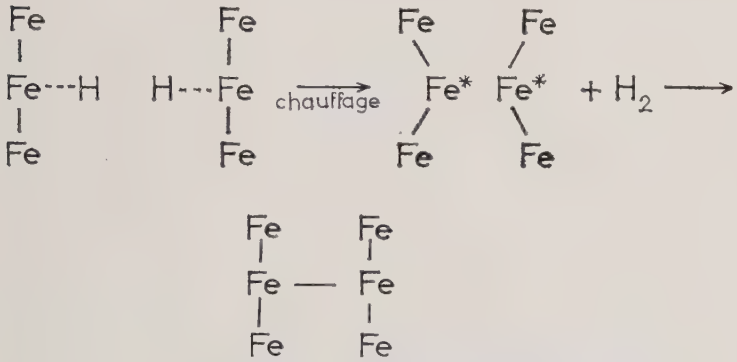


Fig. 55. — Schéma du mécanisme de formation des ponts.

On peut également attribuer à l'hydrogène adsorbé une autre influence. En effet nous avons signalé que les asymptotes définies par les valeurs de L_∞ se classaient dans le même ordre que les températures de traitement ; or si l'on se reporte aux quelques expériences de désorption de l'hydrogène que nous avons effectuées, on constate qu'à chaque température correspond une quantité d'hydrogène chimisorbé résiduel bien définie ; on peut supposer que cet hydrogène doit se rassembler dans les pores et de ce fait n'a plus tendance à s'éliminer tant que la température n'est pas à nouveau augmentée.

A l'appui de notre raisonnement, nous pouvons rappeler en dernier lieu que l'hypothèse de l'activation du frittage par l'adsorption d'hétéroatomes a déjà été suggérée par FORESTIER (75) ; cette réorganisation cristalline accompagnée du départ d'hétéroatomes a également été observée dans le cas des carbones graphitiques.

Quatrième partie

COMPARAISON DU NICKEL ET DU COBALT

Il nous a semblé intéressant de vérifier si le phénomène de la variation de réactivité du fer pyrophorique en fonction de la pression d'hydrogène à laquelle il a été préparé était spécifique de ce métal, ou s'il était possible d'étendre cette propriété aux métaux voisins, le cobalt et le nickel, que l'on peut également préparer aisément sous forme pyrophorique. Nous exposerons brièvement le procédé de préparation des oxydes qui ont été utilisés comme produits de départ, puis nous envisagerons les résultats concernant la réactivité à l'air et à l'eau de poudres de nickel et de cobalt préparées sous pression normale et sous faible pression d'hydrogène (PN et BP) ; nous ferons également mention de leur activité catalytique dans la décomposition de l'oxyde de carbone.

Chapitre I

PRÉPARATION DES HYDROXYDES ET OXYDES DE DÉPART ET ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS

a) *Hydroxyde de nickel :* nous l'avons préparé selon la méthode de TEICHMANN (76) par précipitation à partir d'une solution à 10 % de nitrate de nickel R.P. à l'aide d'une solution de potasse à 10 % également ; après trois lavages à l'eau distillée, le gel formé ne décante plus ; on le redissout dans l'ammoniaque et on porte ensuite à l'ébullition pour précipiter à nouveau l'hydroxyde qui, obtenu dans ces conditions, peut être lavé à froid par décantation jusqu'à disparition des ions NO_3^- et K^+. Après lavage, l'hydroxyde est filtré, séché à l'étuve à 80°C, broyé et tamisé ; on a retenu la fraction de granulométrie inférieure à 100 ($< 170\ \mu$). L'hydroxyde de nickel contient alors 2 % d'eau excédentaire environ ; son diagramme X est celui d'un produit bien cristallisé (Fig. 56 Hors-texte XI) l'existence simultanée sur ce diagramme de raies assez diffuses et de raies nettes laisse présager une structure en feuillets perpendiculaires à l'axe c.

La courbe d'analyse thermogravimétrique, enregistrée sous air à 150°/heure traduit une première perte d'eau correspondant aux 2 % excédentaires dès les basses températures ; vers 235°C, la décomposition de l'hydroxyde commence et il se forme de l'oxyde de nickel, NiO.

La surface spécifique de l'hydroxyde ci-dessus préparé a été mesurée et trouvée égale à 55 m^2/g (densité à l'hélium : 4,2) ; cette surface est petite en comparaison de celles des oxydes de fer que nous avons étudiés précédemment ; ce fait est en accord avec le mode de préparation de l'hydroxyde qui comporte une ébullition et conduit ainsi à un

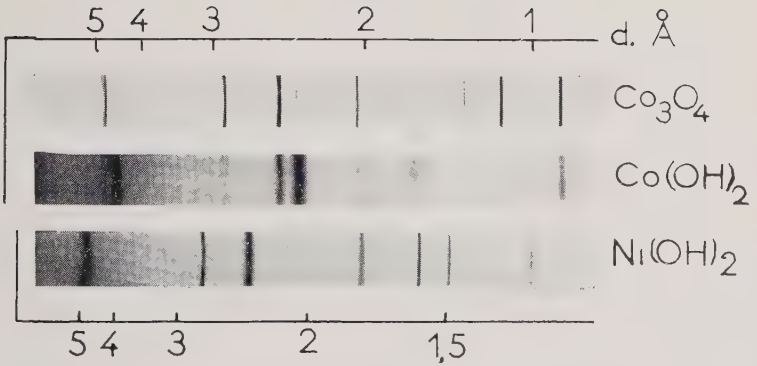


Fig. 56. — Diagrammes de rayons X des oxydes de nickel et de cobalt

produit mieux cristallisé. LE BOUFFANT (77) a signalé dans sa thèse que cette surface augmentait considérablement lors de la décomposition de l'hydroxyde vers 250°C.

La réduction par l'hydrogène de l'hydroxyde a été étudiée en chauffage à 140°/heure sous pression initiale d'hydrogène de 700 mm environ dans l'appareil à circulation ci-dessus décrit (Fig. 5). Elle commence vers 180° et devient rapide vers 240° seulement, à peu près lorsque se produit la décomposition de l'hydroxyde.

Dans la suite, cet hydroxyde sera noté Ni Ox 1.

b) *Hydroxyde de cobalt* : nous l'avons préparé selon la même méthode que l'hydroxyde de nickel en raison de son aptitude semblable à donner des gels qu'il est ensuite impossible de laver par décantation. Le sel de départ était du nitrate de cobalt R.P. ; on ne peut obtenir $Co(OH)_2$ pur par précipitation à l'air ; il y a transformation partielle et spontanée en Co_3O_4 hydraté. Le diagramme X du produit obtenu après lavage, séchage, broyage et tamisage présente donc simultanément les raies de l'hydroxyde et celles de Co_3O_4 (Fig. 56-Hors-Texte XI).

La courbe d'analyse thermogravimètrique enregistrée sous air à 150°/heure traduit une perte d'eau depuis la température ordinaire jusque vers 230° ; à ce moment commence la décomposition de l'hydroxyde et sa transformation en CoO, lequel s'oxyde instantanément en Co_3O_4.

La surface spécifique a été mesurée et trouvée égale à 48 m^2/g. Comme dans le cas du nickel, elle augmente considérablement lors de la décomposition de l'hydroxyde vers 250 °C.

La réduction par l'hydrogène de cet oxyde, que nous noterons dans la suite Co Ox 1, a été étudiée dans des conditions identiques à celles utilisées pour Ni Ox 1 ; elle débute vers 100° par la réduction du Co_3O_4 présent mais la courbe marque un brusque changement de pente vers 260° lorsque la décomposition de l'hydroxyde a commencé ; il s'agit alors de la réduction de l'oxyde CoO formé. Le bilan de la réaction de réduction a permis de calculer que l'oxyde Co Ox 1 contenait environ 44 % d'hydroxyde de cobalt, 49 % d'oxyde Co_3O_4 et 7 % d'eau ; ce résultat est en accord avec celui donné par l'analyse thermogravimétrique qui indique une perte apparente d'eau de 13,2 % seulement.

Chapitre II

RÉACTIVITÉ A L'AIR EN FONCTION DE LA PRESSION DE RÉDUCTION

Les réductions ont été effectuées dans l'appareil à circulation AC 1 à 190° pour l'hydroxyde de nickel, 210° pour l'oxyde de cobalt, sous des pressions initiales d'hydrogène de 700 mm (PN) et 200 mm (BP), les poids de métal mis en jeu étant pour chaque expérience de 300 mg environ. Dans les deux cas, on a fait précéder la réduction d'un traitement sous vide à 250° pendant deux heures pour passer des hydroxydes aux oxydes.

a) *Nickel :* la réduction sous pression normale a confirmé l'existence d'une période d'initiation de la réaction (2 heures) pendant laquelle la réduction progresse lentement (fig. 57) ; ce phénomène, déjà signalé par LE BOUFFANT disparaît lorsque la réduction est effectuée sous faible pression. On peut relier ce fait à l'influence de la vapeur d'eau sur la durée de la période d'induction ; à basse pression, la vapeur d'eau s'élimine plus facilement et l'allure autocatalytique de la réaction est plus marquée. Les travaux de BENTON et WHITE (78) et de BENTON et EMETT (79) font intervenir une activation de l'hydrogène par le nickel ou l'interface Ni-NiO ; cette préactivation a également été envisagée par BELTRAM (80).

Les résidus métalliques pulvérulents obtenus dans les deux cas (PN et BP) sont pyrophoriques ; leurs réactivités, évaluées comme pour le fer par le pourcentage d'oxygène recombiné à 1 gramme de nickel pur, ont été trouvées

égales à 6,2 % (PN) et 6,8 % (BP); les pressions finales d'hydrogène étaient de 620 et 50 mm. Une réoxydation totale à l'état NiO correspondrait à une réactivité de 27,6 %.

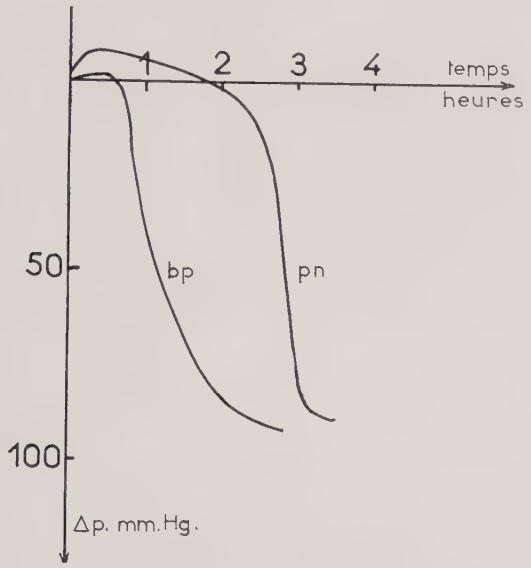


Fig. 57. — Courbes de réduction de l'hydroxyde de nickel sous pression normale et sous basse pression.

Les réductions ont été faites également à 250°C. Lors de la présentation à l'air des produits, l'échauffement est alors assez faible et on n'observe aucune incandescence ; les réactivités passent à 2,9 % (PN) et 2,5 % (BP).

Ces résultats montrent que:

1° la réactivité du nickel pyrophorique ne varie pas en fonction de la pression d'hydrogène à laquelle il a été préparé ;

2° le nickel se montre moins réactif vis-à-vis de l'air que le fer pour des températures de réduction comparables (nous avons vérifié que la réduction directe de l'hydroxyde de nickel sans traitement préalable sous vide ne modifiait pas sensiblement ces résultats).

b) *Cobalt :* les réactivités à l'air des poudres de cobalt (PN) et (BP) obtenues par réduction à 210° ont été trouvées égales respectivement à 30,8 % (PN) et 33,4 % (BP). Ces résultats mettent en évidence que :

1° le cobalt ainsi réduit est très réactif vis-à-vis de l'air ; ce fait est à rapprocher de l'observation que nous avions faite antérieurement concernant l'impossibilité de passiver les résidus de cobalt pyrophoriques préparés à basse température par des traitements sous vide ou sous azote effectués eux-mêmes à basse température (cf. introduction) ; le phénomène observé pour le nickel et le fer n'est donc jamais apparu dans le cas du cobalt.

2° la réactivité à l'air du cobalt augmente légèrement lorsque le métal a été préparé sous faible pression d'hydrogène.

Chapitre III

RÉACTIVITÉ A L'EAU

Plusieurs essais ont été faits pour étudier l'action sur l'eau à 80° en l'absence d'oxygène de poudres de cobalt et de nickel préparées à basse température et sous faible pression ou pression normale d'hydrogène. Aucun de ces essais n'a donné de résultat positif. Il semble donc que ces deux métaux, même à l'état très divisé, ne réagissent pas sur l'eau dans ces conditions à l'inverse de ce qui se produit pour le fer.

Chapitre IV

DÉCOMPOSITION CATALYTIQUE DE L'OXYDE DE CARBONE

Quelques expériences ont été faites pour étudier la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone en présence de poudres de nickel et de cobalt, d'une manière analogue au travail effectué sur les poudres de fer (cf. 2e partie). Précisons que cette rapide étude a été limitée à la décomposition en chauffage à 140°/heure.

a) *Nickel :* les poudres de nickel (BP) et (PN) ont été préparées par réduction par l'hydrogène à 190° de l'hydroxyde Ni Ox 1 préalablement décomposé sous vide à 250°C.

L'action de l'oxyde de carbone a mis en évidence :

1° la formation de nickel carbonyle dès les basses températures (à partir de 30°) ; la décomposition de ce composé par chauffage à 250° en un point de l'appareil à circulation éloigné du four a donné naissance à un miroir de nickel métallique sur la paroi interne du verre. Vers 100°, il se superpose à cette réaction un phénomène de chimisorption plus important que pour le fer ;

2° la formation vers 250°C du carbure de nickel Ni_3C, décrit et étudié par HOFER, COHN et PEEBLES (81) ; toutefois cette réaction n'apparaît pas sur les courbes obtenues en chauffage selon une loi linéaire avec le nickel (BP); elle débute en effet par une période d'induction prolongée (plusieurs heures) et le domaine de stabilité de Ni_3C est dépassé avant qu'une quantité appréciable n'en soit formée. L'accident correspondant est par contre très visible sur les courbes relatives au nickel (PN) pour lequel la période d'induction est beaucoup plus courte.

Le carbure Ni_3C se décompose à partir de 350° et n'apparaît donc jamais sur les diagrammes X des produits finaux, chauffés jusqu'à 800°. Sur ces diagrammes sont seules visibles les raies du nickel métallique et la première raie du graphite, assez large et diffuse.

Sur les courbes relatives aux nickels (PN), l'accident marquant la carburation est d'autant plus net que la température de la réduction était plus basse.

La catalyse proprement dite commence vers 365° pour un nickel préparé à 300°, vers 330° pour un nickel préparé à 185°. La pression de préparation n'influe pas sur cette température initiale de la décomposition mais la vitesse est moins grande en présence d'un nickel (BP) qu'en présence d'un nickel (PN) (cf. le cas du fer).

Comme avec le fer, les résidus de catalyse prennent la forme de masses carbonées peu denses, le nickel se diluant dans la masse du carbone.

b) *Cobalt :* les poudres de cobalt (BP) et (PN) ont été préparées par réduction à 200°C de l'oxyde Co Ox 1. La décomposition de l'oxyde de carbone a été étudiée en chauffage à 140°/heure depuis la température ordinaire jusqu'à 800°, la pression initiale d'oxyde de carbone étant de 700 mm environ.

Les courbes obtenues ont mis en évidence :

1° la formation vers 300°C de carbure de cobalt, lequel a été étudié par HOFER, COHN et PEEBLES (82), l'accident correspondant est plus visible sur les courbes tracées avec des poudres de cobalt (PN) que sur celles tracées avec des poudres de cobalt (BP) ; pour ces dernières, il se produit un phénomène d'induction analogue à celui rencontré avec les poudres de nickel ;

2° le début de la décomposition catalytique vers 400° à vitesse assez lente jusque vers 600° ;

3° une décomposition très rapide à partir de 600° et qui se poursuit jusqu'à 800°.

Les résidus de catalyse sont des masses carbonées très peu denses où le métal se trouve dilué dans toute la masse, comme dans le cas du fer et du nickel. Leurs diagrammes X présentent les raies du cobalt sous ses deux variétés α et β et la première raie du graphite, large et floue. Le carbure de cobalt n'apparaît jamais sur ces diagrammes car il se décompose à partir de 350° (83).

***

Ces quelques expériences ont mis en évidence plus de différences que d'analogies dans le comportement du cobalt et du nickel par rapport à celui du fer ; il semble donc impossible d'étendre à ces deux métaux les résultats trouvés pour le fer et leur étude reste susceptible de développements ultérieurs en ce qui concerne leur réactivité et leur activité catalytique lorsqu'ils se trouvent sous forme pyrophorique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

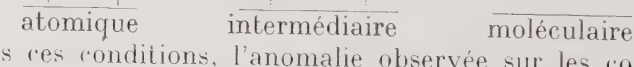
Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés des fers pyrophoriques préparés par réduction, sous diverses pressions d'hydrogène, d'oxydes ferriques précipités. Nous avons testé la réactivité chimique et l'activité catalytique des poudres métalliques ainsi préparées puis examiné la variation concomitante de quelques-unes de leurs propriétés physiques.

I. — *Réactivité chimique.*

L'étude de la réoxydation du fer par l'air ambiant et par l'eau en l'absence d'oxygène a montré la variation de réactivité du métal en fonction : 1° de la température à laquelle il a été préparé ; 2° de la pression d'hydrogène utilisée pour la réduction. Un net accroissement de la réactivité a été mis en évidence pour les fers préparés sous faible pression d'hydrogène. D'autre part, la réactivité paraît fortement influencée par l'histoire antérieure du produit : conditions de préparation de l'oxyde initial, anion du sel ferrique ayant servi de matière première de départ, traitements de recuit subis par la poudre métallique. L'étude de certains de ces facteurs a permis de présenter l'hypothèse d'un mécanisme de la réaction du fer sur l'eau en l'absence d'oxygène, mécanisme dont la cinétique reste néanmoins très intimement liée aux propriétés de surface du métal et en particulier aux hétérogénéïtés possibles de cette surface.

Les courbes représentant, pour des fers préparés à partir d'un oxyde déterminé à une température donnée, la variation de la réactivité à l'air ou à l'eau en fonction de la pression de préparation ont une allure hyperbolique mais présentent un accident au voisinage de p = 400 à 500 mm. Il nous a semblé possible de rapprocher cette observation de celles faites par LANGMUIR (84), concer-

nant la loi de formation des couches adsorbées à la surface d'un métal ; selon cette loi, le degré de recouvrement, θ, est une fonction hyperbolique de la pression du gaz susceptible de s'adsorber ; cette fonction est de la forme $\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$ où K est une constante dépendant des propriétés du gaz et de la température. Si nous supposons que l'adsorption d'hydrogène obéit à cette loi, la surface libre du métal $1 - \theta$, est alors proportionnelle à $\frac{1}{1 + Kp}$; il est naturel de penser que la chimisorption de l'oxygène de l'air (ou celle des ions H^- lors de l'attaque par l'eau en l'absence d'oxygène) se fait sur les sites restés libres ; par suite la réoxydation instantanée que nous mesurons sera en première approximation proportionnelle à $\frac{1}{1 + Kp}$, d'où la forme hyperbolique observée. En réalité, les phénomènes sont certainement plus complexes : la réoxydation par l'air ambiant n'est pas une réaction isotherme et la chimisorption initiale de l'oxygène crée un échauffement notable de la masse qui peut modifier considérablement la quantité d'hydrogène adsorbé ; d'autre part, au-delà d'un certain taux de recouvrement de la surface du métal, l'adsorption de l'hydrogène n'obéit plus à la représentation simplifiée de LANGMUIR ; des recherches récentes montrent qu'au fur et à mesure de la croissance de ce taux de recouvrement, l'adsorption, initialement de type atomique, devient progressivement de type moléculaire en passant par un état de caractère intermédiaire où la molécule d'hydrogène ne peut plus être considérée comme totalement dissociée mais seulement très déformée ; c'est en particulier ce qui résulte des travaux de J. C. P. MIGNOLET concernant la mesure des potentiels de surface et de ceux de KAVTARADZE (85) concernant la mesure des chaleurs d'adsorption. A la suite de ces auteurs, nous figurerons ces trois types d'adsorption par le schéma ci-après :



Dans ces conditions, l'anomalie observée sur les courbes de variation de la réactivité pourrait être due au passage

d'un type d'adsorption à l'autre ; l'hydrogène adsorbé dans un état intermédiaire favoriserait un regain d'activité de la surface métallique, palliant ainsi la diminution de la surface libre.

II. — *Activité catalytique*

Elle a été mise en évidence dans les réactions de décomposition de l'oxyde de carbone et de synthèse de l'ammoniac. Les expériences de décomposition de l'oxyde de carbone ont montré la variation de l'activité catalytique : 1° en fonction de la température de préparation du fer ; 2° en fonction de la pression de préparation. L'étude (chauffages selon une loi linéaire) a fait ressortir que plusieurs réactions se superposaient à la décomposition, en particulier vers 300° la réaction de carburation du fer et à température plus élevée sa réoxydation. Le rôle de ces réactions secondaires a été précisé par une nouvelle étude (chauffages isothermes) ; celle-ci a démontré l'activité catalytique plus grande des poudres de fer préparées sous faible pression d'hydrogène, et l'influence de ce mode de préparation sur la nature des produits formés au cours de la décomposition. En particulier, il est apparu que le carbure de HÄGG formé à partir d'un fer basse pression était plus stable que celui formé à partir d'un fer pression normale ; d'autre part la présence de cette phase Fe_2C semble favoriser notablement les propriétés catalytiques du métal tandis que la transformation en Fe_3C ou la réoxydation du métal inhibent cette activité.

Nous avons émis l'hypothèse que l'instabilité de la phase Fe_2C formée à partir de fer pression normale pouvait être due à la présence de quantités d'hydrogène appréciables incluses dans le réseau métallique et s'opposant ainsi à une carburation homogène et complète.

Des mesures systématiques de la surface spécifique du catalyseur au fur et à mesure du dépôt de carbone ont en outre mis en évidence l'existence d'un seuil de « solubilité » du carbone dans le mélange fer-carbure, seuil qui dépend de la température et en deçà duquel la surface spécifique ne varie pas. Quelques expériences dilatométriques ont confirmé ce résultat et montré tout l'intérêt de l'utilisation de la méthode dilatométrique en atmosphère contrôlée pour suivre l'évolution de la phase solide au

cours des réactions de catalyse hétérogène qui entraînent une transformation de cette phase solide.

L'étude de la synthèse de l'ammoniac a confirmé la grande activité catalytique des fers pyrophoriques ; l'existence d'une période d'initiation, que l'on attribue en général à la réaction d'adsorption de l'azote, a permis de distinguer les catalyseurs basse pression et les catalyseurs pression normale ; pour ces derniers, la période d'initiation est plus longue, le catalyseur devant désorber une partie de son hydrogène avant de pouvoir adsorber l'azote nécessaire à la synthèse.

III. — *Propriétés physiques*

L'étude des diagrammes X et la mesure des surfaces spécifiques des fers pyrophoriques ont apporté peu de renseignements sur leur structure. Il a toutefois été vérifié : 1° que la granulométrie des fers préparés à basse température était plus faible que celle des fers non pyrophoriques préparés à 600° et au-dessus et qui ont subi la recristallisation ; 2° que la surface spécifique du fer diminuait rapidement lorsque sa température de préparation augmentait mais dépendait peu de la pression.

Des mesures systématiques ont en outre montré qu'un recuit sous vide modifiait moins la surface spécifique qu'un recuit sous hydrogène.

Des premiers résultats de l'étude sur la désorption de l'hydrogène, il ressort que ce phénomène se déroule en deux étapes nettement distinctes et dépend étroitement de la température ; ceci confirme l'hypothèse que l'hydrogène se lie au métal de manière différente selon la quantité adsorbée.

En dernier lieu le comportement dilatométrique, en atmosphère d'hydrogène ou sous vide, des poudres de fer préalablement comprimées et l'observation micrographique des frittés ainsi obtenus ont confirmé le rôle d'activateur joué par l'hydrogène dans la recristallisation du métal ; cette étude a mis en évidence une anomalie dilatométrique de basse température que nous avons analysée ; l'évaluation de l'énergie d'activation concernant ce phénomène a montré qu'on ne pouvait y adapter aucun des modèles utilisés généralement pour expliquer le frittage des poudres métalliques. Nous avons formulé une hypothèse concer-

nant la formation des ponts de soudure entre les grains du métal, mécanisme qui se trouve nécessairement à l'origine du frittage, en faisant intervenir l'hydrogène adsorbé à la surface.

***

La convergence des résultats précédents met en évidence l'influence prépondérante de l'hydrogène chimisorbé sur les propriétés chimiques, catalytiques et même physiques des fers pyrophoriques. Il est possible d'expliquer cette convergence en utilisant les conceptions actuelles concernant l'état métallique. En s'adsorbant sur le fer, l'hydrogène modifie considérablement la configuration électronique du métal en contractant des liaisons avec les électrons libres des niveaux les plus élevés. Cette adsorption peut se faire de manière simple pour de faibles taux de recouvrement, ou de manière plus complexe lorsque commence à se créer une certaine interaction entre atomes chimisorbés voisins.

Il peut ainsi y avoir activation de l'hydrogène adsorbé et de la surface métallique lorsque l'on se trouve au stade d'adsorption intermédiaire (cas de la synthèse de l'ammoniac) ; il peut par contre y avoir empoisonnement partiel de catalyseur lorsque l'adsorption est surtout de type moléculaire et ne laisse plus de sites disponibles pour l'adsorption des autres réactants (inactivité chimiques relative des fers pression normale).

La désorption d'un atome ou d'une molécule d'hydrogène laisse pendant un moment le fer dans un état électronique perturbé qui peut expliquer soit la grande activité catalytique de nos fers dans la réaction de décomposition de l'oxyde de carbone, soit leur comportement dilatométrique à basse température.

L'étude des fers préparés sous faible pression d'hydrogène nous a permis de rapporter la grande activité chimique et catalytique des fers pyrophoriques à la présence d'hydrogène adsorbé sur leur surface. Il serait intéressant de poursuivre l'étude de cet hydrogène adsorbé et de ses liaisons avec le métal. Nous pensons que les méthodes d'investigation récemment mises au point pour l'étude des états de surface (potentiels de surface, adsorption sélective sur les catalyseurs complexes, mesures de résistance des films métalliques, spectros-

copie I.R.), ainsi que celles en voie de le devenir (résonance magnétique nucléaire) sont susceptibles d'apporter de précieux renseignements dans la recherche du mode de liaison entre le gaz adsorbé et la surface adsorbante. Il est néanmoins vrai que l'observation aussi précise que possible des phénomènes chimiques et catalytiques devra continuer à fournir la matière indispensable à cette investigation physique. En ce sens, il nous apparait que l'utilisation des faibles pressions et des basses températures peut permettre une meilleure observation en raison de la diminution corrélative des vitesses de réaction.

ANNEXE

Dosage du fer sous ses trois états (Fe, FeO, Fe_2O_3) dans un mélange fer-oxydes

1° *Principe du dosage*

Le dosage du fer sous ses trois états dans un mélange fer-oxydes présente de nombreuses difficultés pour la séparation du fer libre de ses oxydes. Nous avons résolu ce problème d'analyse, en faisant appel à la réaction du fer sur l'iode en présence d'eau :

$$I_2 + Fe + \text{eau} \rightarrow I_2Fe \text{ dissous} + 47\,700 \text{ calories}$$

Cette réaction rend possible l'attaque sélective du fer libre et sa mise en solution sans modifier les phases oxydes.

2° *Méthode expérimentale*

Nous l'avons mise au point sur des mélanges synthétiques de fer réduit à 700° dans l'hydrogène, de magnétite (Ox 06 bis) et d'oxyde ferrique (Ox 07). On prend un échantillon de 400 mg environ du mélange fer oxydes et on lui ajoute une quantité d'iode, finement broyé et en grand excès, et 20 cm^3 d'eau. La réaction est très vive et peut aller jusqu'à porter la solution à l'ébullition. Cette première attaque ne suffit en général pas à faire passer tout le fer libre en solution ; elle est répétée plusieurs fois mais en présence de chlorure d'ammonium (2 gr pour 50 cm^3 environ) de manière à augmenter l'échange ionique en solution et par suite la vitesse de la réaction lorsque la solution s'appauvrit en iodure.

On filtre et on rassemble les solutions obtenues ; l'addition de potasse concentrée permet : *a*) d'éliminer l'iode dissous ; *b*) de précipiter l'hydroxyde ferreux et de l'oxyder en hydroxyde ferrique ; celui-ci est ensuite lavé, filtré et dosé selon les méthodes habituelles (dissolution dans l'acide chlorhydrique et dosage par le trichlorure de titane ou l'oxine, ou calcination et pesée. On en déduit la teneur en fer libre du mélange initial.

Le résidu solide est lavé à la potasse (pour éliminer l'iode non dissous et n'ayant pas réagi), dissous dans l'acide sulfurique N et la solution obtenue est dosée selon les méthodes habituelles : FeO par le permanganate de potassium et Fe_2O_3 par le trichlorure de titane. On en déduit les teneurs en FeO et Fe_2O_3 du mélange initial.

BIBLIOGRAPHIE

1) MAGNUS Pogg. Ann. 1825, *3*, 84
2) H. MOISSAN C.R. Acad. Sci 1877, *84*, 1296
3) TROOST et HAUTEFEUILLE C.R. Acad. Sci. 1875, *80*, 788
4) G. TAMANN, N. NIKITIN Z. anorg. allg. Chem. 1926, *154*, 130 ; 1924, *135*, 201
5) R. FRICKE, O. LOHRMANN, W. WOLF Z. phys. Chem. Abt. B, 1937, *37*, 60
6) T.G. FINZEL J. Amer. Chem. Soc. 1930, *52*, 142
7) E.F. BERTAUT Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallog. 1953, *76*, 1
8) A. WINKEL, R. HAUL Z. Elektrochem. 1938, *44*, 611
9) BROCHET C.R. Acad. Sci. 1922, *175*, 816
10) T. YAMANAKA, Y. TAKAGI J. Sci. Res. Inst. Jap. 1957, *51*, 168
11) R.B. SMITH Nucleonics 1956, *14*, 28
12) G. CHAUDRON Ann. Chim. Phys. 1921 *16*, 221
13) P. PASCAL Traité de Chimie Minérale 1re Ed. Masson & Cie Paris 1933, Tome 9, p. 740
14) A. MICHEL, C. LILIN, M. LENSEN Bull. Soc. Chim. 1956, 283
15) P. DUGLEUX, M. DOMINÉ-BERGES, A. BOULLÉ Bull. Soc. Chim. 1960, 1603.
16) S. BRUNAUER, P. H. EMETT, E. TELLER J. Amer. Chem. Soc. 1938, 60, 309
17) F. OLMER Thèse Strasbourg (Clermont-Ferrand) 1941
18) H. HEPP Z. phys. Chem. Frankfurt 1957, *13*, 40
19) R. DAVID Thèse Paris 1956
20) B. KOPELMAN, N.B. COMPTON Metal Progress 1953, *63*, nº 2, 77
21) J. HUI, A. BOULLÉ C.R. Acad. Sci. 1959, *249*, 283
22) P. DUGLEUX, J. HUI C.R. Acad. Sci. 1959, *249*, 1898
23) A. JOB, R. REICH C.R. Acad. Sci. 1923, *177*, 1439
24) J.W. SHIPLEY, J.R. McHAFFIE Canadian Chem. Metall. 1924, *8*, 121
25) W.G. WHITMAN, R.P. RUSSEL, G.H. DAVIES J. Amer. Chem. Soc. 1925, *47*, 70
26) K. MURATA J. Soc. chem. Ind. Japan (suppl. Binding) 1932, *35*, 523
27) M. RANDALL, M. FRANDSEN J. Amer. Chem. Soc. 1932, *54*, 40
28) H. BRITTON Hydrogen Ions D. Van Norstrand Co.N.Y. City, 1929, p. 256
29) G. SCHIKORR Z. Elektrochem. 1929, *35*, 65
30) R.C. COREY, T.J. FINNEGAN Proc. for Test. Materials, 1939, *39*, 1242
31) A.J. GOULD, U.R. EVANS, J. Iron Steel Inst. London, 1947, *155*, 195
32) V.J. LINNENBOOM J. Electrochem. Soc. 1958, *105*, 322
33) A. BOULLÉ, M. DOMINÉ-BERGES, P. DUGLEUX, XVIe Cong. Int. Chim. Minér. Paris 1957 Rec. Mém. p. 91
34) J. HUI, C.R. Acad. Sci. 1961, *252*, 1325
35) I.B. RAPOPORT, I. PAR Zh. priklad. Khim. SSSR 1959, *32*, 1744
36) L.J.E. HOFER, W.C. PEEBLES, W.C. DIETER, J. Amer. Chem. Soc. 1946, *68*, 1953
37) J.A. HEDVALL, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Verlag J.A. BARTH Leipzig, 1943, p. 138.
38) A. GIRARD, G. CHAUDRON, C.R. Acad. Sci. 1935, *200*, 127
39) J. HUI, C.R. Acad. Sci. 1961, *252*, 3051
40) W. FEITKNECHT, G. KELLER, Z. anorg. allg. Chem. 1950, *262*, 61
41) J.E.O. MAYNE, J. Chem. Soc. 1953, 129
42) B. FLEUREAU, Thèse Paris 1954
43) L. BELL, J. Chem. Soc. 1869. *249*
44) BOUDOUARD, Ann. Chim Phys. 1901, *24*, 5

45) H.H. PODGURSKI, J. T. KUMMER, T. W. De WITT, P.H. EMETT, J. Amer. Chem. Soc. 1950, *72*, 5382
46) HÄGG, Z. Kristallogr. 1934, *89*, 92
47) H.A. BAHR, V. JESSEN, Chem. Ber, 1933, *66*, 1238
48) JACK, Nature, 1946, *158*, 60
J. Iron Steel Inst. 1951, *169*, 26
49) S.B. HENDRICKS, Z. Kristallogr. 1930, *74A*, 534
50) E.M. COHN, L.J.E. HOFER, J. Chem. Phys. 1953, *21*, 354
51) J.J. TRILLAT, L. TERTIAN, M. BONNET-GROS, C.R. Acad. Sci. 1959, *249*, 1299
52) S. NAGAKURA, J. Phys. Soc. Japan, 1959, *14*, 186
53) W. BAUKLOH, G. HIEBER, Z. anorg. allg. Chem. 1936, *226*, 321
54) B. CHATTERJEE, P.P. DAS, Nature, 1954, *173*, 1046
55) W.R. DAVIS ,R.J. SLAWSON G.R. RIGBY, Nature, 1953, *171*, 756
56) H.TUTIYA, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 1929, *10*, 69
57) J. TAYLOR, J. Iron Steel Inst. 1956, *184*, 1
58) V.J. KEHRER, H. LEIDHEISER, J. Phys Chem. 1954, *58*, 550
59) P.L. WALKER, J.F. RAKSZAWSKI, G.R. IMPERIAL, J. Phys. Chem. 1959, *63*, 133
60) A.N. BASHKIROV, E.V. KAMZOLKINA, Ju.B. KAGAN Trudy Inst. Nefti SSSR.1958, *12*, 213
61) Ju.B. KAGAN, A.N. BASHKIROV, E.V. KAMZOLKINA, A.A. ROZOVSKIJ, Zh. fiz. Khim. SSSR, 1959, *33*, 2706
62) H. SCHENCK, W. MASCHLANKA, Archiv für Eisenhüttenwes. 1960, *31*, 271
63) GULBRANSEN, RUKA, Ind. Eng, Chem. 1951, *43*, 697
64) MOSESMAN J. Amer. Chem. Soc. 1951, *73*, 5635
65) A. MICHEL, Bull. Soc. Chim. 1961. 143
66) P.H. EMETT, S. BRUNAUER, J. Amer.Chem. Soc. 1934, *56*, 35
67) P. ZWIETERING, J.J. ROUKENS, Trans. Farad. Soc. 1954, *50*, 178
J.J.F. SCHOLTEN, P. ZWIETERING, J.A. KONVALINKA, J.H. DE BOER, Trans Farad Soc. 1959, *55*, 2166
J.J.F. SCHOLTEN, J.A. KONVALINKA, P. ZWIETERING Trans. Farad. Soc. 1960, *56*, 262
68) A. OZAKI, S.H. TAYLOR, M. BOUDART, Proc. Roy. Soc. G.B. A, 1960, *258*, 47
69) K. TAMARU, Congrès de catalyse, Paris 1960
70) P.H. EMETT, S. BRUNAUER, J. Amer. chem. Soc. 1937, *59*, 310
1937, *59*, 1553
1940, *62*, 1732
71) O.A. STRELTSOV, MT. TROSOV, V.K. SKARCHENKO, Zh. fiz. Khim. 1959, *33*, 2521
L.D. KUZNETSOV, S.S. LACHINOV, Zh. fiz. Khim. 1959, *33*, 2542
72) M. LAFFITTE, Thèse Paris 1959
73) G. CIZERON, Thèse Paris 1957
74) C. LEYMONIE, Thèse Paris 1959
75) M.H. FORESTIER, Bull. Soc. Chim. belge, 1958, *67*, 528
76) TEICHMANN, Ann. 1870, *17*, 156
77) L. LE BOUFFANT, Thèse Lyon 1951
78) BENTON, WHITE, J. Amer. Chem. Soc. 1930, *52*, 2325,
79) BENTON, P.H. EMETT, J. Amer. Chem. Soc. 1924, *46* 2728
80) BELTRAM, Thèse Paris 1936
81) L.J.E. HOFER, E. M. COHN, W.C. PEEBLES, J. Phys. Chem. 1950, *54*, 1161
82) L.J.E. HOFER, W.C. PEEBLES J. Amer. Chem. Soc. 1947, *69*, 893
83) L.J.E. HOFER, E M. COHN, W.C. PEEBLES, J. Phys. Chem. 1949, *53*, 661
84) I. LANGMUIR, J. Chem. Soc. 1940, 511
85) N.N. KAVTARADZE, Zh. fiz. Khim. 1958, *32*, 909
1958, *32*, 1055
1958, *32*, 1214

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

" Étude de la structure du graphite et des carbones prégraphitiques par les méthodes de diffraction ".

Vu et approuvé :

Paris, le 3 avril 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

S.G.I.E., 71, rue de Rennes, Paris VI^e
Dépôt légal 2^e trimestre 1962
N° d'Impr. : 631